Zenovia OLTEANU Marius MIHĂŞAN

CHIMIE GENERALĂ
MANUAL DE LUCRĂRI PRACTICE

BCU IASI
181 616
BCU IASI

editura Tehnopress

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

III181 616
BCU IASI

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

700252

Zenovia OLTEANU Marius MIHĂŞAN

CHIMIE GENERALĂ
MANUAL DE LUCRĂRI PRACTICE

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARA "M. EMINESCU" IAŞI
14. IAN. 2019
ALE
0 000010 82309 BCU IAŞI

editura Tehnopress
IAŞI – 2014

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Editura TEHNOPRESS
Str. Pinului nr. 1A
700109 Iaşi
Tel./fax: 0232 260092
E-mail: tehnopress@yahoo.com
http://www.tehnopress.ro
Editură acreditată CNCSIS, cod 89

Descrierea CIP a Bibliotecii Naţionale a României
OLTEANU, ZENOVIA
Chimie generală:manual de lucrări practice / Zenovia Olteanu,
Marius Mihăşan. – Iaşi: Tehnopress, 2014
Bibliogr.
ISBN 978-606-687-125-9

I. Mihăşan, Marius

54

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CUPRINS

Cuvânt înainte..... VI

I. NORME DE PROTECȚIE, PREVENIRE A ACCIDENTELOR ȘI MĂSURI DE PRIM AJUTOR ÎN LABORATORUL DE CHIMIE..... 1

II. RECOMANDĂRI PENTRU STUDENȚII CARE EFECTUEAZĂ LUCRĂRI PRACTICE ÎN LABORATORUL DE CHIMIE..... 18

II.1. Sticlărie și ustensile utilizate în laboratorul de chimie..... 18

II.2. Măsurarea volumelor..... 22
II.2.1. Măsurarea volumelor cu ajutorul cilindrilor gradați..... 23
II.2.2. Măsurarea volumelor cu ajutorul baloanelor cotate..... 23
II.2.3. Măsurarea volumelor cu ajutorul biuretelor..... 24
II.2.4. Măsurarea volumelor cu ajutorul pipetelor..... 27

II.3. Spălarea și uscarea vaselor de laborator..... 32

II.4. Tehnici de bază pentru separarea și purificarea substanțelor..... 34

II.5. Determinarea masei substanțelor..... 37

III. PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA UNOR SOLUȚII..... 41

III.1. Noțiuni de concentrație a soluțiilor..... 42

III.2. Soluții de normalitate exactă..... 49

III.3. Soluții de normalitate aproximativă..... 51

IV. VOLUMETRIA – CONSIDERAȚII GENERALE..... 52

IV.1. Volumetria prin reacții de neutralizare..... 56
IV.1.1. Soluții tampon..... 62
IV.1.1.1. Prepararea unei soluții tampon fosfat de potasiu 0,1 M..... 63
IV.1.1.2. Prepararea unei soluții tampon universal..... 64
IV.1.2. Prepararea și caracterizarea unei soluții de hidroxid de sodiu 0,1N..... 66
IV.1.3. Prepararea și caracterizarea unei soluții de acid clorhidric 0,1N..... 69

UAIȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IV.1.3.1. Aplicație - Dozarea amoniacului..... 71
IV.1.3.2. Aplicație - Determinarea durității apei..... 73

IV.2. Volumetria prin reacții redox..... 78
IV.2.1. Permanganometria..... 81
IV.2.1.1. Prepararea și caracterizarea unei soluții de permanganat de potasiu 0,1N.. 82
IV.2.1.1.1. Aplicație - Dozarea permanganometrică a cationului feros..... 85
IV.2.2. Dicromatometria..... 86
IV.2.2.1. Prepararea și caracterizarea unei soluții de dicromat de potasiu 0,1N.... 87
IV.2.2.1.1. Aplicație - Dozarea fierului feric..... 90
IV.2.2.1.2. Aplicație - Dozarea alcoolului etilic..... 92
IV.2.3. Cerimetria..... 93
IV.2.3.1. Prepararea soluției standard de sulfat dublu de fier și amoniu 0,01N..... 94
IV.2.3.2. Prepararea soluției aproximativ 0,01N de sulfat de ceriu..... 95
IV.2.4. Iodometria..... 96
IV.2.4.1. Prepararea și caracterizarea unei soluții de tiosulfat de sodiu 0,1N..... 97
IV.2.4.1. Aplicație - Dozarea iodometrică a apei oxigenate..... 100

IV.3. Volumetria prin reacții de precipitare..... 102
IV.3.1. Argentometria..... 103
IV.3.1.1. Prepararea și caracterizarea unei soluții de azotat de argint 0,1N..... 104
IV.3.1.1.1. Aplicație - Dozarea argentometrică a halogenurilor (metoda Mohr)... 105

IV.4. Volumetria prin reacții cu formare de complecși (complexonometria).. 107
IV.4.1. Prepararea și caracterizarea unei soluții de complexon III..... 110
IV.4.1.1. Aplicație - Dozarea ionului Ca^{2+} cu complexon III..... 111
IV.4.1.2. Aplicație - Dozarea ionului Mg^{2+} cu complexon III..... 112

V. ANALIZA ELEMENTALĂ CALITATIVĂ ORGANICĂ..... 114

V.1. Analiza preliminară..... 114

V.2. Identificarea carbonului și hidrogenului..... 116

V.3. Identificarea azotului, sulfului și halogenilor..... 118
V.3.1. Identificarea azotului prin metoda Lassaigne..... 120
V.3.2. Identificarea sulfului..... 122

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

V.4. Identificarea halogenilor..... 124
V.4.1. Identificarea halogenilor prin metoda cu azotat de argint..... 124
V.4.2. Identificarea halogenilor prin metoda cu oxid de calciu..... 126
V.4.3. Identificarea halogenilor prin metoda Beilstein..... 127

V.5. Identificarea fosforului..... 127

VI. ANALIZA FUNCȚIONALĂ CALITATIVĂ ORGANICĂ..... 129

VI.1. Legătura dublă - reacții de identificare..... 129
VI.1.1. Reacții de adiție la legătura dublă..... 130
VI.1.1.1. Reacția de adiție a bromului..... 130
VI.1.1.2. Reacția de oxidare..... 132

VI.2. Hidrocarburi aromatice – reacții de identificare..... 134
VI.2.1. Reacția de sulfonare..... 135
VI.2.2. Reacția de nitrare..... 137
VI.2.3. Reacția de formare a picraților..... 139

VI.3. Compuși hidroxilici - reacții de identificare..... 140
VI.3.1. Reacția cu metalele alcaline..... 141
VI.3.2. Reacția cu reactivul Nessler..... 142
VI.3.3. Reacții de oxidare..... 143
VI.3.3.1. Reacția de oxidare cu dicromat de potasiu..... 144
V.I3.3.2. Reacția de oxidare cu oxid de cupru..... 146
VI.3.3.3. Reacția de oxidare cu permanganat de potasiu..... 147
VI.3.4. Reacția de esterificare (acilare)..... 148
VI.3.5. Reacții de culoare..... 149
VI.3.5.1. Reacția cu valina..... 150
VI.3.5.2. Reacția cu acidul diazobenzensulfonic..... 151
VI.3.6. Reacții specifice..... 152
VI.3.6.1. Reacția etanolului cu iodul în mediu alcalin..... 152
VI.3.6.2. Reacția de deshidratare a glicerinei..... 153
VI.3.6.3. Reacția de recunoaștere a glicerinei cu hidroxid de cupru..... 154

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VI.4. Fenoli - reacţii de identificare..... 156
VI.4.1. Evidenţierea caracterului acid..... 156
VI.4.2. Reacţii de culoare..... 158
VI.4.2.1. Reacţia cu clorura ferică..... 158
VI.4.2.2. Reacţia cu acidul azotos (reacţia Liebermann)..... 159
VI.4.2.3. Reacţia aurinelor..... 161
VI.4.2.4. Reacţia ftaleinelor..... 162
VI.4.3. Bromurarea fenolilor..... 164

VI.5. Amine..... 165
VI.5.1. Evidenţierea caracterului bazic..... 165
VI.5.2.Reacţia cu acidul azotos..... 166
VI.5.3. Reacţia de bromurare..... 171
VI.5.4. Reacţii de culoare..... 172

VI.6. Compuşi carbonilici (aldehide şi cetone)..... 173
VI.6.1. Reacţii de culoare..... 174
VI.6.2. Reacţii de adiţie..... 178
VI.6.3. Reacţii de condensare..... 179
VI.6.4. Reacţii specifice aldehidelor..... 184
VI.6.5. Reacţie specifică cetonelor..... 188

VI.7. Combinaţii carboxilice..... 189
VI.7.1. Reacţia cu bicarbonaţii..... 190
VI.7.2. Reacţia cu clorura ferică..... 191
VI.7.3. Reacţii de identificare ale unor acizi organici..... 192
VI.7.3.1. Reacţii de identificare ale acidului formic..... 192
VI.7.3.2. Reacţii de identificare ale acidului acetic..... 195
VI.7.3.3. Reacţii de identificare ale acidului benzoic..... 198
VI.7.3.4. Reacţii de identificare ale acidului oxalic..... 200

VI.8. Acilgliceroli..... 204
VI.8.1. Reacţia de solubilizare..... 205
VI.8.2. Reacţia de hidroliză..... 206

OUAC CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VI.8.3. Reacția de descompunere..... 207
VI.8.4. Reacția cu iodul..... 208

VI.9. Aminoacizi, peptide, proteine..... 210
VI.9.1. Evidențierea aminoacizilor liberi prin cromatografie pe hârtie..... 211
VI.9.2. Determinarea titrimetrică a aminoacizilor..... 214
VI.9.3. Determinarea calitativă a proteinelor..... 215
VI.9.3.1. Reacții de culoare..... 216
VI.9.3.1.1. Reacția biuretului..... 217
VI.9.3.1.2. Reacția Pauly..... 218
VI.9.3.1.3. Reacția xantoproteică..... 220
VI.9.3.1.4. Reacția Millon..... 221
VI.9.3.1.5. Reacția Adamkiewicz..... 223
VI.9.3.1.6. Reacția sulfului..... 224
VI.9.3.1.7. Reacția Liebermann..... 226
VI.9.3.1.8. Reacția Sakaguchi..... 226
VI.9.3.1.9. Reacția cu nitroprusiatul de sodiu..... 228
VI.9.3.2. Reacții de precipitare..... 229
VI.9.3.2.1. Reacția cu acizi anorganici..... 229
VI.9.3.2.2. Reacția cu acizi organici..... 230
VI.9.3.2.3. Reacția cu hidroxizi alcalini..... 231
VI.9.3.2.4. Reacția cu săruri ale metalelor grele..... 232
VI.9.3.2.5. Reacția cu solvenți organici..... 233
VI.9.3.2.6. Reacția cu săruri ale metalelor alcaline şi alcalino-pământoase..... 234
VI.9.3.2.6. Reacția cu agenți de precipitare ai alcaloizilor..... 235
VI.9.3.2.7. Reacția la punctul izoelectric..... 236
VI.9.3.2.8. Reacția la acțiunea temperaturii..... 237

BIBLIOGRAFIE 239

BCU "A. IANCU" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cuvânt înainte

Lucrarea *CHIMIE GENERALĂ* – MANUAL DE *LUCRĂRI PRACTICE* este un ghid pentru studenții care frecventează cursuri de licență în domenii precum biochimia, biologia, știința mediului și specializări conexe care au tangență cu chimia generală.

Scopul general al lucrării este de a furniza sudenților o înțelegere practică a unor principii, legi și teorii predate la cursul de Chimie generală. În plus, se are în vedere dobândirea unor competențe privind realizarea responsabilă și eficientă a sarcinilor aferente profesiilor din domeniile menționate, cu respectarea principiilor de etică profesională, identificarea rolului într-o echipă și preluarea responsabilităților corespunzătoare profilului profesional și personal, descoperirea și dezvoltarea abilităților de cercetare, de organizare și stabilire a unor modele experimentale, de lucru în echipă, responsabilizarea față de propria siguranță și de cea a colegilor, pentru prevenirea accidentelor în utilizarea substanțelor chimice, dezvoltarea capacității de reflecție critic-constructivă asupra propriului nivel de pregătire profesională în raport cu standardele profesiei etc. Fiecare student trebuie să-și îmbunătățească competențele instrumental-aplicative referitoare la utilizarea corectă, sigură și eficientă a echipamentelor de bază din laboratorul de chimie generală, să organizeze și să realizeze corect procedurile impuse de metodele de lucru.

Activitățile practice sunt orientate către prepararea și caracterizarea unor soluții, analiza elementală calitativă a compușilor organici, analiza funcțională calitativă a compușilor organici, calculul rezultatelor cu acuratețe și precizie, analiza datelor obținute, interpretarea rezultatelor și rezolvarea unor probleme de chimie generală de dificultăți diferite.

Iași, 2014 *Autorii*

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I. NORME DE PROTECȚIE, PREVENIRE A ACCIDENTELOR ŞI MĂSURI DE PRIM AJUTOR ÎN LABORATORUL DE CHIMIE

Activitatea din laboratoarele de chimie trebuie să se desfăşoare în bune condiții. Pentru ca acest deziderat să fie realizat trebuie să se cunoască şi să se țină seama de proprietățile substanțelor cu care se lucrează.

Multe experiențe pot deveni periculoase dacă experimentatorul nu cunoaşte natura reactivilor utilizați, caracteristicile acestora şi ale aparaturii sau nu este atent la manipularea lor.

În vederea protecției şi prevenirii accidentelor din laboratorul de chimie, este necesară respectarea unor reguli numite NORME. În laborator se afişează normele specifice de protecție a muncii, iar acolo unde este cazul, separat, instrucțiuni de utilizare a aparatelor şi instrumentelor cu grad de complexitate ridicat.

Orice accident care survine în laborator trebuie imediat adus la cunoştință cadrului didactic coordonator al lucrărilor practice, care va aprecia gravitatea lui şi va stabili măsurile de prim ajutor, intervenția imediată putând preveni o agravare a situației.

În cele ce urmează, se vor prezenta principalele tipuri de accidente care pot surveni în laboratoarele de chimie, normele de protecție, precum şi măsurile de prim ajutor care trebuie luate în legătură cu persoana accidentată.

Principalele accidente care se pot produce în laboratoarele de chimie sunt: intoxicații, arsuri, traumatisme şi electrocutări.

Intoxicațiile (stări patologice determinate de pătrunderea în organism a unei substanțe toxice şi de reacția organismului la prezența acesteia) pot fi:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- *acute*, produse ca urmare a expunerii organismului o perioadă scurtă de timp la acțiunea unei substanțe toxice;

- *cronice*, produse din cauza expunerii organismului în mod repetat la acțiunea unui agent toxic, de-a lungul unei perioade mari de timp.

Intensitatea efectelor negative care se declanşează în cazul intoxicațiilor este dependentă de doză şi de gradul de toxicitate al substanței.

Pătrunderea substanțelor toxice (substanțe care provoacă tulburări funcționale şi/sau alterări structurale ce conduc la stări patologice - sulfură de carbon, alcool metilic, mercur etc.) în organism se poate produce pe cale respiratorie (sub formă de fum, ceață, pulbere), pe cale digestivă sau pe cale cutanată de unde, prin difuzie, acestea ajung în sânge. Pătrunderea în organism a agenților toxici de natură chimică este dăunătoare. Astfel:

► clorul este un gaz toxic cu proprietăți oxidante importante care determină iritarea mucoaselor (reacționează cu apa, transformându-se în acizi clorhidric şi hipocloros), răguşeală, tuse şi sufocare; deoarece este mai greu decât aerul, clorul tinde să se acumuleze către zona inferioară a spațiilor slab ventilate; efecte ale acțiunii clorului pot fi resimțite de la o concentrație de 30 ppm, când apar manifestări de tuse şi vomă, pentru ca la 60 ppm să apară deteriorări ale plămânilor, iar la 1000 ppm efecte fatale;

► bromul este deosebit de periculos, deoarece determină intoxicări grave, iar în contact cu pielea, mucoasele sau țesuturile produce arsuri care se vindecă foarte greu; gravitatea intoxicației este dependentă de concentrație, calea de contact, timp de expunere şi starea fiziologică a persoanei expuse;

BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

► acidul clorhidric are acțiune iritantă asupra căilor respiratorii și ochilor, iar în contact cu pielea manifestă acțiune corozivă și iritantă; în amestec cu substanțe cu proprietăți oxidante conduce la degajarea de clor, gaz cu proprietăți oxidante importante, toxic pentru sistemul respirator care, fiind mai greu decât aerul, tinde să se acumuleze în spațiile slab ventilate;

► acidul fluorhidric este foarte caustic, din cauza capacității, superioare altor acizi minerali, de a penetra repede țesuturile provocând arsuri profunde ale pielii; vaporii de acid fluohidric au acțiune iritantă asupra căilor respiratorii și ochilor;

► hidrogenul sulfurat este o substanță toxică cu spectru larg de acțiune, care produce iritații la nivelul mucoasei nazale, al laringelui sau afectarea sistemului nervos, manifestări care depind de concentrația la care este expus organismul uman;

► acidul sulfuric este un acid mineral extrem de corosiv care provoacă arsuri mai serioase comparativ cu alți acizi tari, din cauza deshidratării pe care o produce țesuturilor afectate; în plus, arsurile se agravează ca urmare a căldurii eliberate în urma reacției cu apa; fiind un agent oxidant puternic, depozitarea acidului sulfuric trebuie să se facă cu mare atenție;

► dioxidul de sulf prezintă efect iritant pentru mucoase;

► amoniacul este iritant al căilor respiratorii iar în cantități mari poate provoca convulsii din cauza excitării sistemului nervos;

► monoxidul de carbon, gaz incolor și inodor, cu densitate apropiată de cea a aerului, este foarte difuzabil în atmosferă; este foarte toxic din cauza proprietății sale de a reacționa rapid cu hemoglobina formând carboxihemoglobina, situație care determină diminuarea oxigenării celulelor și țesuturilor (Tikuisis și colab., 1992);

BCU "I. CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

► dioxidul de carbon este toxic atunci când presiunea sa parțială crește atât de mult încât împiedică eliminarea sa prin aerul expirat; tulburări respiratorii și circulatorii însoțite de fenomene legate de dezechilibrul acido - bazic apar după concentrația de 3% menționînd că până la 20%, probabilitatea de supraviețuire este limitată, iar după 20% survine moartea fulgerătoare prin inhibarea centrului respirator.

► sulfura de carbon determină tulburări gastro-intestinale; în cazul intoxicațiilor acute, se produce înroșirea feței, stări de euforie urmate de pierderea cunoștinței, comă cu paralizia respirației; intoxicațile cronice apar la inhalare de doze mici și repetate manifestându-se prin apariția de dureri de cap, tulburări vizuale, tulburări de auz, amnezie etc.;

► acidul cianhidric și derivații săi pot provoca moartea, din cauza faptului că ionii cian se leagă de metaloenzime, inactivându-le; acțiunea toxică principală rezidă din inactivarea citocrom c oxidazei care conduce la decuplarea fosforilării oxidative mitocondriale și inhibarea respirației celulare, organele cel mai profund afectate fiind creierul și inima, care au cele mai mari necesități de oxigen;

► hidroxizii alcalini, în stare solidă sau sub formă de soluții, sunt caustici și pot provoca arsuri chimice grave, ca urmare a proprietății lor de a descompune proteinele și lipidele din țesuturile vii; dizolvarea hidroxidului de sodiu este o reacție exotermă, motiv pentru care se procedează cu atenție;

► mercurul și compușii săi sunt foarte toxici și, de aceea, trebuie manevrați cu mare atenție, iar în caz de împrăștiere a acestora se aplică proceduri de îndepărtare specifice, care implică introducerea lor în recipiente speciale, etanșe; în cazul mercurului, ai cărui vapori pot cauza intoxicări cronice sau acute, după îndepărtarea acestuia se curăță suprafețele cu pudră de

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

zinc, sulf sau alte elemente cu care mercurul reacționează formând amalgamuri care ulterior sunt colectate;

► plumbul este foarte toxic pentru organismul uman deoarece interferă cu multe enzime, ca urmare a capacității sale de a se lega de grupele sulfhidril din structura acestora (Pearson şi Schonfeld, 2003), are proprietatea de a mima comportarea altor metale care sunt cofactori în reacții enzimatice (Dart şi colab., 2004), interferă sau inhibă activitatea unor enzime esențiale pentru biosinteza hemului (Barbosa şi colab., 2005; Dart şi colab., 2004; Patrick, 2006); Fujita şi colab., 2004), ceea ce conduce la anemie (Mycyk şi colab., 2005) sau poate avea efecte dăunătoare asupra neuronilor (Kosnett, 2005)

► hidrocarburile aromatice se absorb repede după inhalare şi au efect excitant sau chiar deprimant asupra sistemului nervos central, efecte toxice asupra cordului, ficatului, rinichiului, putând afecta şi măduva osoasă sau musculatura scheletică

► alcoolul metilic prezintă toxicitate ridicată pentru organismul uman, cauzând orbirea, din cauza distrugerii nervului optic, sau chiar moartea, pe de o parte din cauza proprietăților sale depresante asupra sistemului nervos central, pe de altă parte ca urmare a unui proces de intoxicare, din cauză că metanolul este metabolizat în ficat, sub acțiunea alcooldehidrogenazei la acid formic, compus care inhibă citocromoxidaza mitocondrială şi determină simptome de hipoxie la nivel celular, acidoză, precum şi alte perturbări metabolice.

În scopul evitării intoxicațiilor, substanțele chimice cu grad de toxicitate ridicat se vor utiliza sau prepara cu multă atenție şi precauție, numai sub nişă cu ventilație corespunzătoare. În laboratorul de chimie generală este strict necesară existența unei truse medicale minim dotată pentru a se putea acorda primul ajutor la nevoie.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• Este interzisă testarea substanțelor chimice prin gustare.

• Este interzisă pipetarea prin aspirare cu gura a oricăror soluții utilizate în timpul activităților practice desfășurate în laboratorul de Chimie Generală.

Măsurile de prim ajutor în cazul intoxicațiilor cu substanțe chimice se aplică diferențiat, în funcție de natura reactivului care a provocat intoxicația:

■ în cazul intoxicării cu clor este recomandat ca accidentatul să fie scos imediat la aer şi să se practice inhalații cu soluție de sulfit acid de sodiu 2%;

■ la intoxicarea cu brom, după scoaterea accidentatului la aer, se va inspira printr-o batistă umectată cu soluție de alcool etilic-hidroxid de amoniu 10% (v/v) sau se va inhala amoniac;

■ în cazul ingestiei de acizi corozivi (acid sulfuric, acid clorhidric, acid azotic, acid acetic) antidotul cel mai indicat este soluția apoasă de oxid de magneziu (5%) sau cantități mari de apă de robinet, apă albuminată (se prepară extemporaneu prin amestecarea a 4 – 6 albuşuri crude, bătute spumă, cu un litru de apă), lapte, bicarbonat de sodiu;

■ în intoxicația cu acid fluorhidric se recomandă spălarea tegumentelor şi mucoaselor cu jet continuu de apă şi administrarea de calciu sub orice formă;

■ primul ajutor în cazul intoxicației cu hidrogen sulfurat constă în scoaterea pacientului din aria contaminată, realizarea respirației artificiale asociată cu oxigenoterapie sau inhalații cu apă de clor diluată, după care accidentatul este transportat pentru a primi asistență medicală specializată;

■ primul gest terapeutic în cazul intoxicațiilor cu dioxid de sulf este scoaterea accidentatului din mediul toxic, administrarea de oxigen şi punerea în repaus absolut (efortul fizic poate declanşa edem pulmonar); leziunile oculare se tratează prin spălare prelungită cu o soluție de bicarbonat de sodiu 2% (Mogoş, 1981);

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

■ în cazul intoxicării uşoare cu monoxid de carbon se va scoate accidentatul din mediul toxic şi se va aplica oxigenoterapie;

■ persoanele intoxicate cu sulfură de carbon vor fi scoase imediat din aria unde s-a produs accidentul în zone cu ventilaţie foarte bună şi se va aplica, dacă este cazul, respiraţie artificială;

■ intoxicaţia acută cu plumb prin ingestie de compuşi anorganici ai acestui element se tratează prin spălături gastrice cu soluţii de bicarbonat de sodiu 1% sau sulfat de magneziu 1% (Mogoş, 1981); intoxicaţia acută prin ingestie accidentală de compuşi organici ai plumbului poate fi tratată doar de personal specializat, motiv pentru care accidentatul trebuie transportat de urgenţă la spital;

■ în cazul intoxicării cu acid cianhidric, substanţă deosebit de toxică, se recomandă inhalarea câtorva picături de azotit de amil, după care se face apel la asistenţă de specialitate;

■ în cazul substanţelor cu caracter bazic se utilizează pentru neutralizare acid acetic 3%, iar în cazul celor cu caracter acid, soluţie de bicarbonat de sodiu 2%, până când nu se mai produce efervescenţă, după care se continuă spălarea cu multă apă;

■ recomandarea în cazul intoxicării cu compuşi ai argintului este de a se bea o cantitate mare de soluţie de clorură de sodiu (Jurcă şi colab., 1984);

■ referitor la compuşii mercurului se recomandă ingestia a trei ouă crude şi un litru de lapte, după care se provoacă vomitări (Jurcă şi colab., 1984);

■ dacă în gură sau în stomac a ajuns iod, se recomandă administrarea unor cantităţi mari de amidon pe cale orală; se aplică apoi spălături gastrice

BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

repetate, până la dispariția amidonului ingerat (recunoscut după culoarea albastră) cu soluție de tiosulfat de sodiu 1% (Mogoș, 1981).

La încheierea fiecărei ședințe de lucrări practice, studenții sunt obligați să facă ordine pe mesele de lucru, să predea ustensilele utilizate și să se spele pe mâini înainte de a părăsi laboratorul.

În funcție de agentul care le-a provocat, arsurile pot fi:

- termice, provocate prin efect termic ca urmare a contactului cu corpuri fierbinți, aburi sau aprinderii unor substanțe inflamabile;
- chimice, provocate de contactul cu substanțe chimice foarte active, cum ar fi acizii sau bazele concentrate;
- electrice, provocate de curentul electric;
- prin radiație, produse prin expunerea excesivă la acțiunea radiațiilor.

După gravitate, arsurile pot fi clasificate în:

- arsuri de gradul I sunt acelea care se limitează la stratul superficial al tegumentului (epiderm); pielea devine roșie inflamată (eritem); se constată o senzație de usturime și creșterea temperaturii locale;
- arsuri de gradul II sunt acelea care cuprind și stratul mijlociu al pielii (dermul), aceasta devine roșie, inflamată, foarte dureroasă și acoperită de flictene care conțin un lichid clar;
- arsuri de gradul III sunt acelea în cazul cărora pielea devine albă cu flictene, al căror conținut este sanguinolent, tulbure, iar durerea este mai puțin intensă, din cauză că sunt distruse terminațiile nervoase,
- arsurile de gradul IV sunt cele mai grave, deoarece sunt distruse toate straturile pielii, apar cruste de culoare neagră și se instalează procesul de necroză, din cauză că țesuturile sunt complet carbonizate.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

La manipularea obiectelor şi substanţelor fierbinţi (eprubete, diferite vase din sticlă, creuzete, capsule, pânze din azbest, apă fierbinte etc.) se recomandă utilizarea, după caz, a cleştilor metalici sau din lemn speciali, a manşoanelor din azbest sau cauciuc, a lavetelor etc.

Vasele din sticlă se încălzesc treptat, pe o sită din azbest, pe băi de apă sau nisip; vasele cu substanţe precipitate se încălzesc agitând continuu cu o baghetă sau pe agitatoare magnetice, pentru a se evita depunerea precipitatelor. Aceste operaţii se execută cu mare atenţie, fiind **interzisă aplecarea capului deasupra vaselor în care fierbe o soluţie.** Referitor la experimentele care presupun încălzirea în eprubete a unor soluţii sau substanţe, este **obligatoriu ca eprubeta să se ţină în poziţie înclinată cu gura acesteia dirijată către o zonă în care nu se află persoane, pentru a se evita stropirea accidentală a acestora.** Experimentele care se desfăşoara prin utilizarea **becurilor de gaz trebuie supravegheate continuu.**

Substanţele inflamabile sau volatile se păstreză în nişă bine ventilată, în cantităţi necesare lucrărilor practice din laborator, evitându-se utilizarea lor în zone în care funcţionează aparate care produc radiaţii termice.

Pentru acordarea primului ajutor în cazul arsurilor termice care se produc în laboratorul de chimie, al cărui scop este să se prevină şi să se combată apariţia unor complicaţii, trebuie, în primul rând, să se închidă gazul sau să se stingă sursa care arde, cu ajutorul extinctoarelor, nisipului, prelatelor, trecându-se apoi la acordarea primului ajutor. În cazul arsurilor de gradul I, pielea arsă se spală cu o soluţie diluată de permanganat de potasiu şi apoi se unge cu o cremă protectoare, dezinfectantă, sau se spală locul arsurii cu o soluţie de tanin 1%. Se îndepărtează imediat orice sursă de presiune a zonei

arse (inele, brățări, îmbrăcăminte sau încălțăminte). Arsura se acoperă cu un pansament curat, lipsit de scame, de preferință steril. În cazul arsurilor de gradele II, III, IV, se solicită urgent asistența personalului de specialitate și se asigură transportarea accidentatului la spital.

Arsurile provocate de substanțe chimice corozive, precum acizii și bazele tari sunt întotdeauna serioase, deoarece aceste substanțe continuă să acționeze cât timp rămân în contact cu pielea.

Primul ajutor constă în limitarea contactului substanței chimice cu țesuturile și diminuarea concentrației substanței. În acest scop se îndepărtează cât mai repede posibil hainele îmbibate cu substanța corozivă și se spală suprafața afectată cu jet de apă timp de 20-30 minute.

Nu este indicat să se încerce neutralizarea substanțelor chimice înainte de îndepărtarea acestora prin spălare cu apă, deoarece în urma reacțiilor de neutralizare se poate elibera căldură, care agravează arsurile.

Dacă un pahar cu soluție acidă sau bazică se răstoarnă pe masă, locul trebuie neutralizat, spălat cu multă apă și apoi uscat.

La efectuarea experimentelor cu acizi, se vor utiliza acizi concentrați numai dacă metoda prevede în mod special acest lucru. **Acizii concentrați se vor manipula numai sub nișă cu multă atenție și precauție.**

Prepararea soluțiilor însoțită de degajare mare de căldură (de exemplu diluarea acidului sulfuric sau prepararea amestecului sulfocromic) se efectuează în vase din sticlă cu pereții rezistenți, pentru a se evita crăparea lor, sau în capsule din porțelan.

Diluarea acidului sulfuric concentrat cu apă se face întotdeauna prin introducerea acidului sulfuric în apă, în fir subțire, cu agitare

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

continuă şi răcire. Diluarea acidului sulfuric concentrat cu apă are loc cu degajare mare de căldură, datorită hidratării ionilor HSO_4^- şi H^+. Prin turnarea apei, a cărei densitate este de aproximativ 1 g/cm,^{3} peste acid sulfuric concentrat, a cărui densitate este 1,84 g/cm^3, procesul de hidratare are loc la suprafaţa acidului. Căldura degajată nu se transmite masei de acid sulfuric şi soluţia rezultată poate ajunge la fierbere. Vaporii formaţi pot antrena acidul sulfuric concentrat, producând în acest fel stropire cu acest acid deosebit de coroziv. În schimb, dacă se toarnă acid sulfuric în apă, în fir subţire şi sub agitare, acidul sulfuric, mai greu, cade la fundul paharului şi soluţia se încălzeşte treptat, evitându-se accidentele.

Traumatismele prin lovire pot fi provocate în urma manevrării incorecte a aparatelor grele, buteliilor, la utilizarea necorespunzătoare a sticlăriei etc. Când se introduc tuburi din sticlă în dopuri de cauciuc perforate, acestea trebuie înfăşurate într-o pânză şi ţinute în apropierea părţii solicitate mecanic, pentru a se evita plesnirea ţevii şi rănirea mâinilor. Pentru uşoara alunecare a tubului de sticlă prin dop, acesta trebuie umectat cu o soluţie de săpun sau detergent. Dacă se produc traumatisme prin rănire cu sticlă spartă, se scot bucăţile de sticlă din rană, rana se spală cu apă, se tratează cu tinctură de iod, se bandajează şi la nevoie se apelează la ajutor specializat (Jurcă şi colab., 1984).

Este interzisă ungerea ventilelor şi manometrelor de la buteliile cu oxigen lichid cu grăsimi sau uleiuri, precum şi atingerea acestora cu mâinile unse cu grăsimi, deoarece se pot produce explozii cu urmări foarte grave.

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Electrocutările pot fi provocate de montarea defectuoasă a aparatelor electrice. Aparatele electrice de încălzit (etuve, cuptoare, băi de nisip, băi de apă etc.) se vor aşeza pe mese cu suprafaţa izolată termic. Astfel, instalaţiile şi aparatele electrice vor fi legate la prize cu împământare. Nu se utilizează aparate cu conductori neizolaţi sau montaţi neregulamentar.

Se interzice manipularea aparatelor şi instalaţiilor electrice din laborator cu mâna umedă.

Studenţii care efectuează lucrări practice în laboratorul de chimie trebuie să ţină cont de următoarele reguli:

- accesul în laborator se face numai în prezenţa cadrului didactic coordonator al lucrărilor practice şi numai dacă stăpânesc lucrarea care urmează să fie efectuată, precum şi normele de protecţie a muncii referitoare la lucrările practice;
- lucrările practice vor fi demarate numai după ce studentul este bine documentat asupra modului de lucru şi după ce a discutat în detaliu planul lucrării cu cadrul didactic coordonator;
- se interzice efectuarea altor lucrări în afara celor stabilite, iar în laborator orice problemă neclară studentului este adresată cadrului didactic şi lămurită împreună cu acesta;
- studentul trebuie să se prezinte la lucrările practice cu un caiet de laborator şi este obligat să folosească pentru protecţia personală un echipament adecvat (halat de protecţie din bumbac pentru protejarea îmbrăcămintei, mănuşi, ochelari de protecţie etc.), iar înainte de începerea experimentului studenţii trebuie să îşi strângă părul lung la spate;

BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- studenții sunt obligați să poarte ochelari de protecție la toate experiențele cu substanțe agresive și mănuși de protecție pentru manipularea acestora;
- studenții trebuie să lucreze, de preferință, în picioare și să consulte permanent pictogramele de pe etichetele flacoanelor cu substanțe chimice utilizate care indică pericolul prezentat de produsele respective; trebuie respectate cu strictețe indicațiile privind măsurile de protecție indicate pe pictograme;
- este strict interzis a se gusta substanțele chimice din laborator, a se preleva cu mâna substanțe solide, precum și a se aspira cu gura substanțe în stare lichidă;
- este strict interzis să se utilizeze vasele de laborator pentru alimente sau băuturi;
- pe masa de lucru vor exista numai materialele și aparatura necesare pentru efectuarea lucrării practice programată pentru ședința respectivă; este strict interzisă păstrarea pe masa de lucru a oricărui obiect care nu este necesar pentru desfășurarea lucrării în curs;
- pentru preluarea substanțelor chimice în stare solidă se vor utiliza spatule speciale, iar pentru aspirarea lichidelor se vor folosi para din cauciuc, pipete cu volum reglabil sau pipetoare speciale;
- înainte de a deschide o sticlă cu reactiv se va citi cu atenție înscrisul de pe etichetă și se vor identifica pictogramele ce indica pericolele pe care le prezinta reactivul respectiv (tabelul I);
- înainte de a se introduce o substanță sau soluție într-o sticlă sau vas acestea trebuie etichetate;

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- nu este permis să se schimbe între ele dopurile de la sticlele cu reactivi chimici; în momentul utilizării reactivilor, dopurile se aşază cu partea mai lată şi plană pe masa curată pentru a se evita contaminarea reactivilor;
- turnarea soluțiilor dintr-o sticlă se face pe partea opusă etichetei, pentru a se evita deteriorarea acesteia;
- transvazarea soluțiilor se efectuează deasupra mesei de lucru sau chiuvetei (în cazul soluțiilor corozive), cu atenție, pentru a se evita pătarea pardoselii sau îmbrăcămintei;
- transvazarea solvenților organici inflamabili sau toxici se execută cu atenție, departe de orice sursă de foc şi sub nişă (pentru a se evita inspirarea vaporilor volatili periculoşi);
- sticlele care conțin hidroxizi alcalini vor fi acoperite cu dopuri din cauciuc pentru a se evita înțepenirea lor ca urmare a depunerii de carbonați alcalini; în cazul în care un dop (din sticlă) nu poate fi scos, acesta nu se va forța, ci se va încălzi uşor gâtul sticlei sau se va lovi dopul cu un obiect din lemn;
- sticlele care conțin acizi concentrați nu se vor acoperi cu dopuri din plută sau cauciuc, deoarece acestea se deteriorează în timp.

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabel I. Pictograme înscrise pe etichete ale sticlelor cu reactivi în conformitate cu Sistemul global armonizat de clasificare şi etichetare a substanţelor chimice (GHS)

Pericol fizic				
Substanţe explozive	Lichide inflamabile	Lichide oxidante	Gaze sub presiune	Substanţe corozive
Pericol pentru sanatate			**Pericol pentru mediu**	
Toxicitate acută	Iritant pentru piele	CMR[1)], STOT[2)] periculos la aspirare	Periculos pentru mediul acvatic	

1) carcinogen, mutagen, toxic pentru sistemul reproducător; 2) acţiune specifică asupra unor organe (Specific Target Organ Toxicity)

- nu se va mirosi niciodată direct o substanţă chimică ci, prin mişcarea mâinii, cu precauţie, se îndreaptă vaporii sau gazele degajate de substanţă către nas;
- studenţii trebuie să se asigure întotdeauna că recipientele pe care doresc să le încălzească (obligatoriu folosind site metalice cu azbest) pot fi utilizate fără a se produce accidente;
- recipientele fierbinţi din sticlă nu se răcesc brusc în apă şi nici nu se aşează pe suprafeţe reci;

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- reactivii se manevrează în aşa fel încât să se evite impurificarea lor; după efectuarea experienţelor cu substanţe care pot fi recuperate (azotat de argint, iod, alcool etilic etc.), reziduurile nu se aruncă, ci se depozitează în vase speciale;
- substanţele chimice rezultate în urma efectuării unor experimente nu se aruncă la canal ci, având în vedere necesitatea gestionării corecte pentru evitarea poluării mediului, în funcţie de natura şi gradul de risc al fiecărei categorii de deşeuri, acestea se colectează separat în recipiente speciale (capabile să prevină scurgerea, evaporarea, corodarea şi, pe cât posibil, accesul neautorizat) marcate şi etichetate corespunzător pentru reziduuri, urmînd a fi predate pentru neutralizare unor furnizori autorizaţi de servicii specializate; nu se vor amesteca diferite categorii de deşeuri chimice periculoase sau deşeuri chimice periculoase cu cele nepericuloase;
- în cursul lucrărilor practice fiecare student trebuie să fie preocupat permanent de economisirea de reactivi, apă distilată, curent electric, gaze naturale etc.;
- este **strict interzis** fumatul, consumul băuturilor alcoolice, consumul drogurilor sau păstrarea şi consumul alimentelor în laborator (tabelul II); studentul va evita deplasările inutile prin laborator, pentru a nu se produce accidente sau pentru a nu stânjeni activitatea colegilor;
- în laboratorul de chimie generală se vor păstra ordinea şi curăţeniea perfecte; se interzice îngrămădirea obiectelor necesare pentru desfăşurarea lucrării practice pe masa de lucru, acestea punându-se la loc imediat după utilizare.

BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- observațiile, datele experimentale obținute în timpul efectuării lucrărilor practice și calculul rezultatelor se notează în caietul de laborator; înregistrarea rezultatelor experiențelor, precum și interpretarea lor trebuie astfel făcute încât să fie înțelese atât de studentul care le-a efectuat, cât și de oricare altă persoană care ar consulta caietul de laborator.

Tabel II. Pictograme privind reguli de comportare în laboratorul de Chimie Generală

Interzis consumul de alimente și băuturi	Purtarea halatului de protecție este obligatorie	Fumatul interzis

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

II. RECOMANDĂRI PENTRU STUDENȚII CARE EFECTUEAZĂ LUCRĂRI PRACTICE ÎN LABORATORUL DE CHIMIE

II.1. Sticlărie şi ustensile utilizate în laboratorul de chimie

Pentru analiza chimică a unei substanțe, sunt necesare vase, ustensile şi aparate de laborator. Aceste obiecte sunt confecționate din diferite materiale cum ar fi sticlă specială termorezistentă (tip Jena, Pyrex, Duran etc), porțelan, cuarț, platină, alamă, nichel, argint, oțel, lemn, materiale plastice, faianță etc. Este necesar să se cunoască, pe lângă modul de întrebuințare a acestor ustensile, şi proprietățile materialelor din care sunt confecționate, pentru a se evita unele erori la efectuarea analizelor cantitative, erori datorate comportării diferite față de reactivii întrebuințați.

Recipientele din plastic (fie că este vorba despre polipropilenă, policarbonat sau Teflon) sunt in general inerte din punct de vedere chimic şi rezistente la atacul acizilor şi bazelor. Înainte de utilizarea lor pentru acizi, baze tari sau solvenți organici, este absolut necesară consultarea specificațiilor producătorului (diponibile cel mai frecvent pe site-ul web al producătorului sau la adresa http://www.coleparmer.com/TechInfo/ChemComp.asp)

Sticla se comercializează sub formă de semifabricate (baghete şi tuburi de diverse dimensiuni şi calități) sau sub formă de obiecte finite (piese de legătură şi vase de laborator). În funcție de compoziție şi tehnologia de fabricație, se cunosc mai multe tipuri de sticlă, care diferă în funcție de rezistența mecanică şi caracteristicile termice. În experimente se folosesc vase cu pereți subțiri, din sticlă uşor fuzibilă (în special pentru încălzirea lichidelor), vase cu pereți subțiri din sticlă greu fuzibilă (pentru încălzirea puternică a

BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

lichidelor sau pentru variații bruște de temperatură), precum și vase din sticlă cu pereții groși pentru operații care nu necesită încălzire. După preparare, reactivii se păstrează în vase din sticlă cu pereți groși.

Marea majoritate a obiectelor necesare realizării experimentelor în laboratorul de chimie generală sunt confecționate din sticlă: eprubete de diferite dimensiuni (gradate sau negradate), eprubete pentru centrifugare, sticle de ceas, pahare Berzelius, flacoane Erlenmeyer, baloane cu fund plat, baloane cu fund rotund, baloane tip Kjeldahl, baloane cu fund rotund și tub lateral tip Würtz, cristalizoare, pâlnii de filtrare, pâlnii de siguranță, pâlnii de separare, fiole de cântărire, exsicatoare, refrigerente, pisete, termometre etc. Pentru măsurarea cu exactitate a unor volume de lichide se întrebuințează baloane cotate, cilindri gradați, pipete, biurete etc.

După destinație, sticlăria utilizată în laboratoarele de chimie poate fi clasificată în sticlărie pentru reacții chimice calitative și sticlărie pentru reacții chimice cantitative (dozaj). Astfel, sticlăria utilizată în reacțiile chimice calitative este reprezentată de eprubete, capsule, pâlnii, pahare Berzelius, flacoane Erlemneyer, pisete, spatule, baghete din sticlă pentru agitare etc., iar sticlăria pentru dozaje de biurete, pipete, eprubete gradate, pahare Berzelius, flacoane Erlemneyer gradate etc.

Cel mai simplu vas de laborator este *eprubeta* din sticlă sau materiale plastice; are forma unui tub închis la un capăt, care se menține, în timpul experimentelor în suporturi speciale denumite *stative* (confecționate din diferite materiale). În cazul în care, într-un protocol de lucru se menționează că eprubeta trebuie încălzită la flacăra unui bec de gaz, se utilizează clești din lemn pentru manipularea acesteia și se evită orientarea capătului deschis al eprubetei spre sine sau alte persoane.

BCU IAȘI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Sticlele de ceas, de diferite dimensiuni, se folosesc pentru cântărirea substanțelor solide stabile în condiții obișnuite, pentru acoperirea paharelor, pentru acoperirea cristalizoarelor etc.

Pentru executarea reacțiilor care nu decurg la temperaturi prea înalte, a operațiilor de dizolvare, fierbere etc., se utilizează baloane și pahare de laborator de diferite capacități. Vasele conice sunt utilizate, în special, pentru efectuarea operațiilor de titrare.

Paharele Berzelius, *flacoanele Erlenmeyer* și *baloanele cu fund plat* sau *rotund* sunt confecționate de regulă din sticlă termorezistentă și au capacități cuprinse între 25 ml și 3000 ml. Trebuie menționat faptul că vasele din sticlă cu pereți groși sunt mai puțin rezistente la încălzire decât cele cu pereți subțiri.

O altă categorie de vase din sticlă de importanță deosebită pentru efectuarea lucrărilor de laborator o constituie vasele din sticlă care prezintă gradații, destinate măsurării volumelor de lichide: *baloane cotate, biurete, pipete, cilindrii gradați* etc. (vezi subcapitolul **Măsurarea volumelor**).

Pâlniile se utilizează pentru filtrarea sau separarea lichidelor și pot fi de mai multe tipuri: *pâlnii de filtrare* (pâlnii simple din sticlă), *pâlnii Bűchner* (utilizate pentru filtrarea la vid, confecționate din porțelan sau sticlă), *pâlnii de separare* (folosite pentru separarea lichidelor nemiscibile) sau *pâlnii de picurare* (folosite pentru introducerea într-un amestec de reacție, în timpul desfășurării acesteia, a unor cantități determinate de lichide).

Pâlniile simple, din sticlă, au diametre variabile și unghiul dintre pereții pâlniei de 60°. Tubul de scurgere al pâlniei trebuie să fie îngust și de lungime mai mare decât înălțimea conului pâlniei. Așa-numitele "pâlnii pentru analiză cantitativă" au tubul de scurgere de 2-3 ori mai lung decât înălțimea conului

BCU IAȘI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pâlniei, iar puțin mai jos de vârful conului prezintă o gâtuitură. Aceste pâlnii sunt cele mai recomandate, ușurând procesul de filtrare și economisind timp.

Pentru efectuarea operației de filtrare se utilizează *hârtie de filtru calitativă*, care se comercializează sub formă de coli, *și hârtie de filtru cantitativă,* comercializată sub formă de rondele de diferite diametre.

Hârtia de filtru cantitativă se mai numește și "hârtie fără cenușă" deoarece necesită un grad de puritate foarte ridicat, prin arderea sa producând foarte puțină cenușă (0,03-0,07 mg) motiv pentru care nu influențează determinările cantitative. Tipurile de hârtie cantitativă se deosebesc între ele prin porozitate. Exista șase tipuri de hârtie de filtru în funcție de viteza de filtrare (porozitate): foarte rapidă, rapidă, medie, medie-lentă, lentă, foarte lentă. Fiecare tip de hârtie de filtru are specificații tehnice și indicații de utilizare. Comercial, pachetele sau cutiile cu hârtie de filtru cantitativă au uneori înscrise benzi diferit colorate care ne dau indicații referitoare la mărimea porilor.

Cântărirea diverselor substanțe se realizează cu ajutorul *fiolelor de cântărire*, care sunt prevăzute cu capace rodate ce asigură etanșeitate.

Pentru uscarea lentă sau conservarea substanțelor care absorb ușor umiditate din aer se folosesc *exsicatoare*, aparate din sticlă, închise etanș cu capac, care conțin la partea inferioară o substanță cu proprietăți higroscopice (silicagel, cărbune activ, sulfat de calciu, clorură de calciu etc.). Exsicatoarele sunt prevăzute cu o placă găurită din porțelan, așezată deasupra substanței absorbante; se permite, astfel, circulația aerului în interiorul incintei vasului. Pe placa cu găuri se așează produsul destinat conservării sau uscării (aflat într-o fiolă, în creuzet etc.). Dacă în exsicator urmează să se introducă pentru răcire

BCU IAȘI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

vase fierbinți, acesta trebuie lăsat câteva minute întredeschis, pentru a permite aerului cald să părăsească incinta, după care se etanşează cu capacul.

Frecvent utilizate în laboratoarele de chimie sunt instalațiile denumite *refrigerente*, de preferință prevăzute cu şlifuri, care servesc la răcirea şi condensarea vaporilor.

Pisetele sunt recipiente care proiectează un jet de lichid ca urmare a aplicării unei presiuni prin suflare în cazul celor confecționate din sticlă, sau manual, în cazul celor confecționate din materiale plastice. Pisetele au diferite capacități (250-1000ml) şi sunt utilizate pentru apă distilată rece sau fierbinte, pentru soluții de spălare cu compoziții diferite, în funcție de determinarea gravimetrică care se efectuează etc. Pisetele se folosesc pentru aducerea precipitatelor pe hârtie de filtru sau creuzet filtrant, pentru spălarea precipitatelor, pentru transferarea cantitativă a unor substanțe etc. Diametrul vârfului pisetei trebuie să fie mic, pentru ca jetul de apă sau soluție să fie subțire, eficace la spălările cantitative.

II.2. Măsurarea volumelor

În cursul desfăşurării lucrărilor practice de chimie generală, cântărirea şi măsurarea volumelor sunt operații foarte importante. Unitatea de măsură pentru volum este decimetrul cub (dm^3) sau litrul (L), care se defineşte ca fiind volumul ocupat de 1 kg apă distilată, la temperatura de 4°C, în vid, la nivelul mării şi la 4° latitudine. A mia parte dintr-un litru este centimetrul cub (cm^3) sau mililitrul (ml), unitate de măsură a volumelor, cel mai frecvent utilizată în aplicațiile practice.

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru realizarea soluțiilor titrate și aplicarea metodelor de dozare volumetrică se utilizează o serie de vase din sticlă cu rezistențe, chimică și termică, mari (baloane cotate, biurete, pipete gradate etc.) curate și perfect uscate. Vasele gradate sunt marcate la temperatura de 20 ^{o}C, motiv pentru care nu se usucă la temperaturi ridicate pentru a se evita decalibrarea.

II.2.1. Măsurarea volumelor cu ajutorul cilindrilor gradați

Cilindrii gradați sunt utilizați pentru măsurarea volumelor de lichide. Sunt confecționați din sticlă groasă pe care sunt înscrise, la exterior, diviziuni care indică volumul în mililitri. La partea superioară este marcată capacitatea totală, care variază între 5 ml și 2000 ml. Pentru a măsura volumul unui lichid transparent și care udă pereții vasului cu ajutorul unui cilindru gradat, se așează cilindrul pe o suprafață orizontală și se introduce în el lichid până când marginea de jos a meniscului este tangentă la gradația respectivă.

II.2.2. Măsurarea volumelor cu ajutorul baloanelor cotate

Baloanele cotate sunt utilizate la prepararea soluțiilor de concentrații determinate (normale sau molare) și pentru măsurarea exactă a volumelor de lichide. Ele au forme de pară sau sferică, fund plat, gât lung și îngust, pe care se află trasat reperul (cota) ce delimitează capacitatea nominală a flaconului care variază între 5 ml și 3000 ml. Volumul marcat pe balon este atins atunci când meniscul lichidului (soluției) este tangent inferior la inelul trasat pe gâtul balonului. Pentru citire exactă, balonul trebuie ridicat sau coborât, până când raza vizuală este în dreptul inelului de marcaj. Poziția balonului trebuie să fie verticală.

BCU "I.C. CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru prepararea soluțiilor titrate, de o concentrație anumită, exactă, se cântăreşte cu exactitate substanța, pe o sticlă de ceas, după care se introduce în balonul cotat cu ajutorul apei distilate dintr-o pisetă. După dizolvare, se aşteaptă puțin pentru egalizarea temperaturii, în cazul acelor substanțe a căror dizolvare este însoțită de absorbție sau degajare de căldură, după care se completează balonul cotat cu apă distilată până la semn. Se acoperă balonul cu dopul rodat cu care este prevăzut şi prin răsturnări repetate se omogenizează conținutul.

II.2.3. Măsurarea volumelor cu ajutorul biuretelor

Pentru măsurători de mare precizie se utilizează tuburi gradate din sticlă, de diferite forme, numite *biurete*.

Biuretele sunt dispozitive verticale din sticlă, de diferite capacități (0,1 ml - biurete obişnuite, până la 0,02 ml sau 0,01 ml - microbiurete), sub formă de tuburi gradate volumetric pe întreaga lor lungime; biuretele prezintă la partea inferioară un robinet pentru reglarea debitului lichidului (este recomandat ca pentru titrarea cu soluții alcaline care se carbonatează sau cu soluții care se oxidează cu uşurință să se utilizeze biurete cu umplere automată). Gradațiile încep de la partea superioară a biuretei, deoarece ele sunt utilizate pentru a distribui cantități determinate de soluție. Pentru o bună funcționare a biuretelor, robinetele din sticlă trebuie foarte bine curățate după fiecare utilizare. Se evită gresarea lor cu vaselină deoarece se poate produce contaminarea soluțiilor din biuretă. În ultima perioadă se preferă utilizarea biuretelor cu robinete din teflon.

În timpul lucrului, biuretele se fixează vertical în stative speciale (figura 1)

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

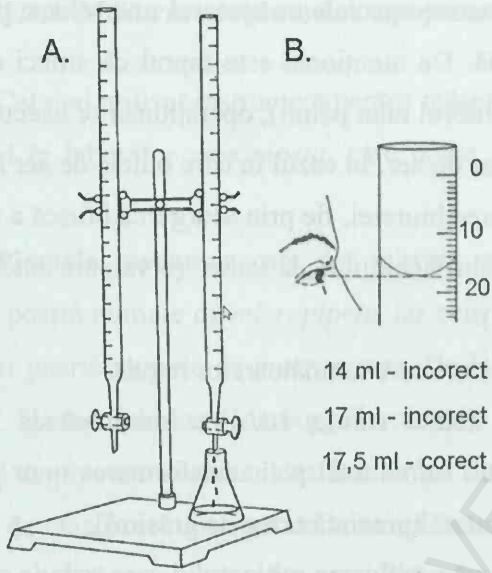


Figura 1. Amplasarea biuretelor (A) şi citirea corectă a volumelor utilizate la titrare (B)

Citirea gradației de pe biuretă se face în așa fel încât să fie înlăturată *eroarea de paralaxă* (diferență aparentă legată de poziția unui obiect văzut din două unghiuri diferite). În acest scop ochiul observatorului trebuie să fie pe orizontală tangentă la menisc (figura 2, linia A); dacă ochiul este plasat deasupra acestei orizontale, eroarea va fi în minus (figura 2, linia B); dacă ochiul este plasat sub această orizontală, eroarea va fi în plus (figura 2, linia C).

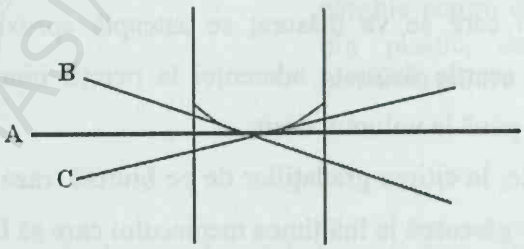


Figura 2. Schemă reprezentând posibile erori de paralaxă

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Biuretele se fixează pe stative speciale cu ajutorul unor cleme pentru a se realiza o verticalitate perfectă. De menționat este faptul că atunci când se introduce lichid în biuretă (cu ajutorul unei pâlnii), operațiunea se execută încet pentru a se evita formarea bulelor de aer. În cazul în care bulele de aer apar ele trebuie eliminate fie prin înclinarea biuretei, fie prin scurgerea bruscă a unui jet de lichid după care se aduce nivelul lichidului „la semn" (o valoare determinată a nivelului lichidului din biuretă).

Lucrul cu biuretele impune respectarea următoarelor reguli:

• biuretele trebuie să fie foarte curate, ceea ce înseamnă că lichidul trebuie să se scurgă pe pereți sub forma unei pelicule; formarea unor picături de lichid arată că sticla nu este curată (prezintă urme de grăsimi);

• înainte de orice titrare, după verificarea robinetului care trebuie să fie pe poziția închis, biureta se umple până sus cu soluția de măsurat;

• înainte de a aduce biureta "la zero", capătul de jos al acesteia, mai sus şi mai jos de robinet, trebuie să fie complet plin cu soluție, fără bule de aer; viteza de curgere a lichidului în biuretă trebuie să fie reglată în aşa fel încât să fie permisă scurgerea lichidului care aderă pe pereți;

• prin rotirea robinetului se aduce partea inferioară a meniscului, în cazul soluțiilor incolore, sau partea superioară, în cazul lichidelor colorate, în poziție tangentă la planul orizontal din dreptul diviziunii zero.

• se lasă să se scurgă liber lichidul până aproape de gradația corespunzătoare volumului care se va măsura; se aşteaptă aproximativ 30 secunde pentru a înlătura erorile datorate aderenței la pereții biuretei şi se continuă golirea în picături până la volumul dorit;

• pentru a evita erorile, la citirea gradațiilor de pe biuretă, raza vizuală a observatorului trebuie să se găsească la înălțimea meniscului care să fie tangent pe planul trasat pe diviziunea respectivă.

II.2.4. Măsurarea volumelor cu ajutorul pipetelor

Cel mai utilizat instrument pentru măsurarea foarte precisă a volumelor de lichid în laborator este *pipeta,* care poate fi mecanică sau obișnuită (din sticlă).

Pipetele mecanice care pot măsura volume cuprinse între 0,2 µl și 1000 µl poartă numele de *micropipete*, iar cele ce permit măsurarea volumelor mai mari poartă numele de *macropipete*. De la inventarea lor în anul 1960 de către dr. Hanns Schmitz (Marburg/Germania), a apărut un număr foarte mare de tipuri de pipete mecanice, clasificarea lor fiind dificilă. Cele mai importante sisteme de clasificare țin cont de volumul măsurat (*pipete mecanice cu volum fix* și *pipete mecanice cu volum variabil*) sau de numărul de probe măsurate simultan (*pipete monocanal* – o probă, *pipete multicanal* – douăsprezece probe). Elementele ce alcătuiesc o pipeta mecanică monocanal cu volum variabil sunt prezentate în figura 3.

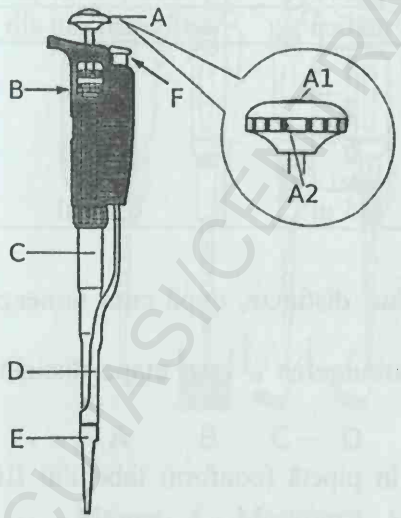


Figura 3. Pipetă mecanică monocanal cu volum variabil (Mihășan și colab., 2012)
(A – piston pentru pipetare cu trei poziții; A1 – etichetă pipetă; A2 – striații pentru manipularea prin rotire a butonului (doar la anumite modele); B – ecran și buton pentru stabilirea volumului măsurat; C – tijă; D – pârghie pentru detașarea vârfului; E – vârf din plastic, detașabil; F – buton de comandă pentru detașarea vârfului)

Instrucțiuni generale privind manipularea pipetelor mecanice (Mihășan și colab., 2012):

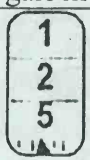
BCU IAȘI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1. pipetele se mențin în permanență cu vârful în jos pentru a preîntâmpina pătrunderea lichidului în tija pipetei;

2. vârful trebuie să fie bine fixat pe pipetă pentru a asigura etanşeitate; după pipetare, vârfurile utilizate se detaşează prin apăsarea butonului F (figura 3); vârfurile nu se aruncă în chiuvetă, ci se colectează în vase speciale;

3. în cazul pipetelor cu volum variabil, volumul maxim este înscris în partea superioară, pe butonul pentru pipetare, A1 (figura 3); stabilirea volumului de pipetat se face prin rotirea butonului B (figura 3) într-un sens sau celălalt, până la afişarea volumului dorit pe ecranul pipetei (tabelul III); nu este permisă rotirea butonului peste volumul maxim admis; în caz contrar se poate produce decalibrarea pipetei.

Tabel III. Corespondența volum de pipetat – vîrf de utilizat şi stabilirea volumului de pipetat (Mihăşan şi colab., 2012)

Tip pipetă	**P20**	**P200**	**P1000**
Domeniu volum	2 – 20 µl	20 – 200 µl	200 – 1000 µl
Culoare vârf	galben	galben	albastru sau alb
Mod de citire	12,5 µl	 125 µl	0,75 µl

Pipeta poate fi utilizată în două moduri distincte, după cum urmează (Mihăşan şi colab., 2012):

a. Pipetarea obişnuită presupune parcurgerea a şase etape distincte (figura 3):

1. amplasarea unui vârf convenabil în pipetă (conform tabelului III) prin aplicarea unei forțe suficient de mari pentru a realiza etanşeitate perfectă;

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2. evacuarea aerului din pipetă – se face în afara lichidului, prin apăsarea pistonului pentru pipetare până la punctul 2 (figura 4, A);

3. aspirarea lichidului în pipetă – vârful pipetei se introduce în lichid şi pistonul pentru pipetare este eliberat lent până la punctul 1 (figura 4, B);

4. evacuarea lichidului din pipetă – vârful pipetei se lipeşte de peretele vasului în care se face pipetarea (sau se introduce în lichid) şi pistonul pentru pipetare se apasă lent până la punctul 2 (figura 4, C);

5. evacuarea completă a lichidului din pipetă – cu vârful pipetei în lichid, se apasă lent pistonul pentru pipetare până la punctul 3 (figura 4, D); lichidul a fost complet evacuat dacă în vârful pipetei apare o bulă de aer;

6. vârful pipetei se scoate din lichid şi pistonul pentru pipetare este eliberat lent până la punctul 1; se apasă butonul pentru eliberarea vârfului şi ciclul se reia pentru o nouă pipetare.

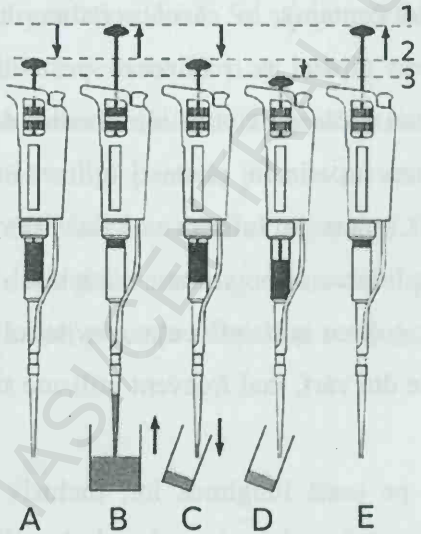


Figura 4. Masurarea volumelor cu ajutorul pipetelor mecanice (Mihăşan şi colab., 2012)

BCU IAŞI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

b. Pipetarea inversată se foloseşte la pipetarea soluţiilor vâscoase şi presupune parcurgerea aceloraşi şase etape distincte prezentate anterior pentru pipetarea obişnuită, cu menţiunea că evacuarea lichidului din pipetă se face prin apăsarea pistonului până la punctul 2 (figura 4), după care vârful conţinând o mică cantitate de lichid se scoate din vas şi se aruncă.

Pipetele din sticlă permit măsurarea volumelor mari, de ordinul mililitrilor, dar există şi pipete din această categorie care permit măsurarea volumelor sub 1 ml. Există două tipuri distincte de pipete din sticlă, şi anume *pipete cotate* şi *pipete gradate.*

Pipetele cotate permit transferarea unui volum fix de lichid prin umplerea până la semnul marcat în partea superioară şi golirea lor sub influenţa gravitaţiei, fără a elimina ultima picătură din vârf. Acest tip de pipete au marcată inscripţia TD (to deliver) în partea lor superioară şi trebuie separate de cele care sunt inscripţionate TC (to contain). În cazul acestora din urmă, umplerea se face identic dar golirea pipetei se realizează prin eliminarea completă a lichidului, incluzând ultima picătură. Un tip intermediar de pipete, cu două marcaje de umplere în partea superioară, poate fi utilizat în ambele moduri (marcajul superior – modul TC, marcajul inferior - modul TD).

Pipetele gradate permit transferarea unor volume variabile de lichid prin umplerea lor până la semn şi golirea sub influenţa gravitaţiei până la volumul dorit. În funcţie de gradaţiile din vârf, mai frecvent utilizate sunt două tipuri distincte de pipete gradate:

- *pipete serologice*, gradate pe toată lungimea lor, inclusiv în vârf; ultima gradaţie este una intermediară faţă de volumul maxim al pipetei;
- *pipete Mohr*, gradate până aproape de vârf, ultima gradaţie reprezentând volumul maxim al pipetei.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Indiferent de tipul pipetei gradate, în desfăşurarea activităţilor de laborator este indicat să se utilizeze tehnica de pipetare prin diferenţă. Aceasta constă în umplerea pipetei până la un volum mai mare decât cel necesar şi golirea până la un semn intermediar. De exemplu, pentru pipetarea unui volum de 10 ml se va folosi o pipetă cu volumul maxim de 25 ml care se va umple până la diviziunea 15 şi se va goli până la diviziunea 5. Diferenţa între cele două diviziuni reprezintă volumul dorit, 10 ml.

Umplerea pipetelor se va efectua întotdeauna folosind o pară din cauciuc sau un pipetor, niciodată gura. Pentru a măsura cu pipeta un anumit volum, se amplasează para din cauciuc (cu trei căi în situaţia prezentată) în capătul pipetei, se apasă valva notată A (armare) şi concomitent se evacuează aerul din pară, prin strângerea acesteia (figura 5). Pentru aspirare, vârful pipetei se introduce în lichid şi se apasă valva S (sucţiune), până când lichidul depăşeşte gradaţia dorită. Se şterge vârful pipetei cu hârtie de filtru, apoi se apasă valva E (evacuare) şi se lasă să se scurgă lichidul până când marginea inferioară a meniscului este tangentă la semn. Se aduce apoi pipeta astfel încât vârful ei să atingă peretele inferior al vasului în care urmează să se introducă lichidul măsurat şi se lasă să se scurgă liber prin apăsarea valvei E. Câteva secunde după golire, se trage uşor vârful pipetei de-a lungul peretelui vasului. După utilizare, pipetele se spală şi se aşează în stative speciale, cu vârful în jos.

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

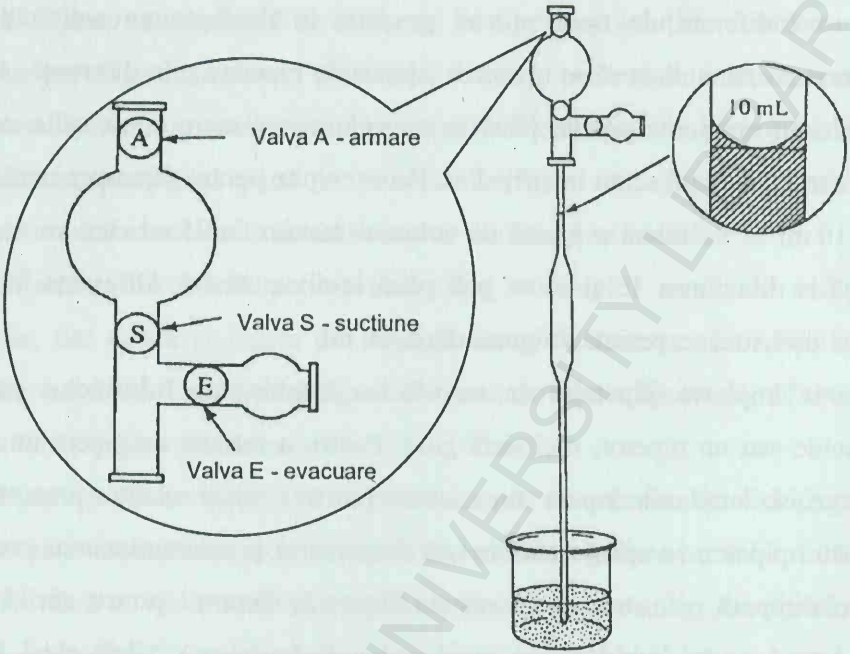


Figura 5. Pară din cauciuc cu trei căi pentru măsurarea unor volume de lichid cu pipete din sticlă (Mihăşan şi colab., 2012)

II.3. Spălarea şi uscarea vaselor de laborator

De modul în care se curăță vasele depind, în mare măsură, rezultatele lucrărilor de laborator, în special al celor analitice.

Vasele de laborator trebuie spălate imediat după utilizare pentru a se evita evaporarea solvenților, formarea crustelor şi a depozitelor ce îngreunează mult procesul de spălare.

În general, vasele din sticlă se spală foarte bine cu apă caldă şi detergent, după care se clătesc din abundență (de cel puțin trei ori) cu apă de robinet şi apoi de trei ori cu apă distilată, înainte de a fi puse la uscat. La final, dacă vasele sunt bine spălate, apa distilată se scurge într-un strat continuu pe

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pereții lor, fără a lăsa picături sau dâre. Deşi utilizarea detergenților este indicată, aceştia nu trebuie folosiți în exces, numeroase reacții chimice sau biologice fiind afectate de prezența lor.

În cazul în care sticlăria prezintă urme persistente de grăsime, acestea sunt îndepărtate cu ajutorul solvenților organici (acetonă, hexan), procedură urmată obligatoriu de spălare cu apă de robinet şi clătire cu apă distilată.

În cazul precipitatele aderente, acestea se îndepărtează cu ajutorul unor perii cu dimensiuni adecvate (nu se utilizează baghete, sârme sau spatule care pot zgâria sticla), cu abur sau prin procedee chimice.

Spălarea chimică se poate realiza cu diverse soluții precum: acid azotic 1M, aqua regia (o parte acid azotic concentrat şi trei părți acid clorhidric concentrat), acid fluorhidric concentrat sau amestec sulfocromic.

Amestecul sulfocromic, cel mai frecvent utilizat pentru spălarea sticlăriei de laborator, se prepară prin dizolvarea a 90 g dicromat de potasiu în 100 ml apă distilată, la cald. Soluția rezultată se răceşte, după care se adaugă cu atenție, în fir subțire, sub agitare, 900 ml acid sulfuric concentrat. Amestecul sulfocromic se poate folosi la mai multe spălări, până când culoarea sa se schimbă sensibil trecând spre verde.

ATENȚIE: la dizolvarea acidului sulfuric, deoarece reacția este exotermă, se degajă cantități însemnate de căldură care pot duce la fierberea amestecului sau la spargerea vasului.

ATENȚIE: cromul hexavalent este deosebit de toxic şi potențial carcinogen.

ATENȚIE: amestecul sulfocromic se manipulează cu mare grijă pentru a nu ajunge în contact cu pielea sau îmbrăcămintea, din cauză că provoacă arsuri severe.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pipetele din sticlă se spală prin umplerea lor completă cu soluție conținând detergent, urmată de clătirea de trei ori cu apă de robinet, apoi cu apă distilată (de cel puțin trei ori). Pentru îndepărtarea depunerilor de pe pipete, acestea se introduc complet și se mențin pentru câteva ore în amestec sulfocromic, după care se spală cu apă de robinet și se clătesc cu apă distilată.

După spălare, vasele se usucă, fie așezate cu gura în jos pe un suport, fie în etuvă. Vasele din sticlă pot fi uscate în etuvă, la temperaturi cuprinse între 105°C și 110°C timp de cel puțin o oră. În trecut se considera că vasele folosite în volumetrie nu trebuie uscate la temperatură, din cauza decalibrării acestora, însă diverse studii (Burfield și Hefter, 1987) au demonstrat că nu este cazul.

În nici un caz vasele nu vor fi șterse în interior, deoarece este posibil să rămână scame sau vasele pot fi murdărite din nou prin atingere cu mâna; de asemenea, este interzisă uscarea vaselor la flacără.

O modalitate utilizată pentru a grăbi uscarea vaselor este clătirea lor, după spălare, cu acetonă perfect curată, după care sunt suflate cu aer cald. Acetona utilizată la spălarea sticlăriei poate fi colectată și recuperată prin distilare.

ATENȚIE: acetona este foarte inflamabilă; nu se lucrează cu acetonă în incinte unde există foc deschis.

II.4. Tehnici de bază pentru separarea și purificarea substanțelor

Foarte puține materiale întâlnite în natură există în stare pură, de cele mai multe ori ele regăsindu-se sub forma unui amestec format din două sau mai multe componente. Izolarea unei substanțe pure din amestec presupune

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

separarea acesteia de celelalte componente. În laboratoarele de chimie s-au dezvoltat diverse metode de separare şi purificare a subsanţelor care se bazează, cel mai frecvent, pe diferenţe în ceea ce priveşte proprietăţi fizice ale componentelor unui amestec. Cele mai utilizate tehnici de separare şi purificare a substanţelor sunt:

- *sublimarea* – proces care implică încălzirea unei substanţe solide şi trecerea acesteia direct în fază gazoasă; procesul invers, în care vaporii trec direct din stare gazoasă în stare solidă, fără a trece prin starea intermediară lichidă, poartă numele de desublimare; substanţa care sublimă se numeşte sublimant, iar produsul transformării se numeşte sublimat; exemple de substanţe care sublimează sunt iodul, cafeina, p-diclor-benzenul, naftalina etc;

- *evaporarea* – procesul de încălzire a unui amestec pentru a elimina, sub formă de vapori, unul dintre componenţi;

- *cristalizarea* - procesul de formare a cristalelor în soluţie sau, mai rar, într-o atmosferă saturată în vapori; tehnica permite separarea unui compus solid dizolvat într-o fază lichidă prin modificarea solubilităţii acestuia; cel mai frecvent, solubilitatea se modifică prin răcirea soluţiei sau evaporarea solventului;

- *precipitarea* – proces care implică formarea unui depozit solid, insolubil în soluţie, ca urmare a unei reacţii chimice sau al acţiunii unor factori fizici (temperatură, pH); substanţa solidă rezultată poartă numele de precipitat şi poate fi separat de faza lichidă prin decantare sau filtrare;

- *extracţia* – proces prin care, cu ajutorul unui anumit solvent, se separă selectiv un component al unui amestec aflat în stare de solid sau lichid; dacă amestecul este lichid, prin această tehnică se transferă componentul de interes într-o altă fază lichidă nemiscibilă sau parţial miscibilă cu prima;

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- *decantarea* – operație care presupune separarea grosieră prin sedimentare a amestecurilor heterogene lichid-solid; faza lichidă este separată de sedimentul solid, insolubil, și îndepărtată cu atenție;

- *filtrarea* – procedeu mecanic de separare a fazei solide (precipitat) de cea lichidă (filtrat) dintr-o suspensie cu ajutorul unor materiale poroase (filtre) (Albu și Brezeanu, 1974); filtrele, confecționate din materiale poroase, permit trecerea fazei lichide, dar nu și a particulelor solide de dimensiuni mai mari decât cele ale porilor filtrului; hârtia de filtru, cărbunele sau nisipul sunt exemple de materiale ce pot fi utilizate ca materiale filtrante; operația de filtrare poate fi simplă, sub acțiunea presiunii hidrostatice a suspensiei, atunci când lichidul trece prin filtru doar sub influența gravitației (figura 6) și la vid, când lichidul trece forțat prin filtru datorită acțiunii unei pompe de vid.

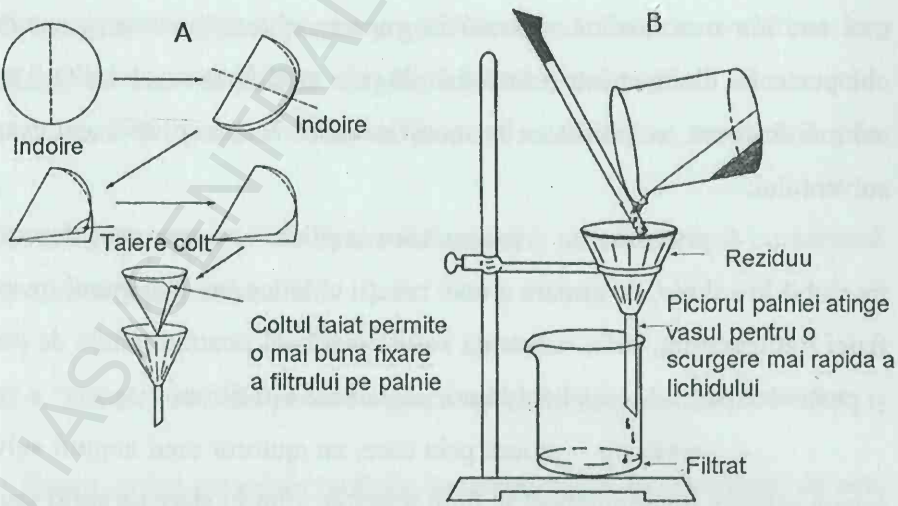


Figura 6. Confecționarea unui filtru simplu din hârtie (A) și operațiunea de filtrare simplă (B)

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- *distilarea* – vaporizarea unui lichid urmată de condensarea vaporilor şi recuperarea separată atât a condensatului, cât şi a reziduului (Albu şi Brezeanu, 1974); este o metodă de separare a lichidelor bazată pe diferenţele de volatilitate a acestora; când un lichid este încălzit şi ajunge la punctul de fierbere generează vapori care sunt colectaţi şi condensaţi la o temperatură scăzută, obţinându-se astfel lichidul pur; dacă un amestec conţine un component cu o temperatură de fierbere mai mică, acesta va distila primul şi va putea fi colectat; componentele cu puncte de fierbere mai ridicate nu se vor evapora; după ce primul component a fost complet eliminat din amestec, prin aplicarea unei cantităţi suplimentare de căldură vor începe să fiarbă şi să distile componentele cu puncte de fierbere mai mari, în ordinea crescătoare a temperaturilor de fierbere.

II.5.Determinarea masei substanţelor

Determinarea masei substanţelor se efectuează prin operaţia numită *cântărire*, care se realizează cu ajutorul unor dispozitive numite *balanţe*.

În funcţie de metoda de lucru impusă de protocolul experimental şi implicit de necesitatea preciziei se folosesc diferite tipuri de balanţe. Din punct de vedere al sensibilităţii, balanţele pot fi clasificate în:

- *balanţe tehnice*, cu sensibilitate de până la $1x10^{-2}$ g;
- *balanţe farmaceutice*, cu sensibilitate de până la $1x10^{-3}$ g;
- *balanţe semimicroanalitice*, cu sensibilitate de până la $1x10^{-5}$ g;
- *balanţe analitice*, cu sensibilitate de la $1x10^{-4}$ până la $1x10^{-5}$ g;
- *balanţe microanalitice*, cu sensibilitate de până la $1x10^{-6}$ g

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- *balanțe ultramicroanalitice*, cu sensibilitate de până la $1x10^{-7}$ g

În cadrul lucrărilor practice de chimie și biochimie se folosesc balanțe tehnice și balanțe analitice.

Balanța tehnică, la care se pot executa cântăriri de ordinul centigramelor, este compusă din pârghie cu brațe egale montată pe un picior central, talere, ac indicator, scală gradată.

Pentru efectuarea cântăririi se verifică în primul rând starea de echilibru a balanței. În continuare, obiectul de cântărit se așează pe talerul din stânga, iar pe talerul din dreapta se pun greutăți, cu ajutorul pensetei, până la echilibrare. Masa substanței este reprezentată de suma greutăților de pe talerul din partea dreaptă.

Balanțele analitice se folosesc pentru cântăriri de mare precizie. Din punct de vedere al construcției se clasifică în:

1. balanțe cu oscilații libere;
2. balanțe cu amortizare (prevăzute cu un sistem de pistoane care amortizează oscilațiile balanței după 10 – 15 secunde);
3. balanțe cu cutie de greutăți;
4. balanțe prevăzute în interior cu greutăți și cu sistem de manevrare a acestora din exterior;
5. balanțe electronice cu 4 sau 5 zecimale.

Balanțele analitice sunt protejate prin pereți de sticlă, pentru a fi izolate de mișcarea aerului, de respirația celui care cântărește, de efectele dăunătoare ale substanțelor prezente în laborator etc.

Greutățile analitice se păstrează în cutii speciale construite din lemn sau materiale plastice (truse de greutăți). Greutățile sunt construite din materiale speciale.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Substanțele care nu sunt afectate prin expunere la aer pot fi cântărite pe sticle de ceas. În acest scop, se cântăreşte întâi sticla de ceas, curată şi uscată; se scoate de pe talerul balanței şi se adaugă pe ea, cu ajutorul unei spatule, porțiuni din substanța de cântărit.

Substanțele chimice care sunt afectate de umezeală, dioxid de carbon, sau oxigen, se cântăresc în fiole de cântărire.

Pentru efectuarea operației de cântărire, trebuie să se respecte următoarele reguli:

- balanța nu se încarcă niciodată peste sarcina maximă indicată de constructor;
- pe talerul balanței nu se așează obiecte fierbinți, calde, sau reci; obiectul de cântărit trebuie să aibă temperatura camerei;
- înainte de verificarea punctului zero, este bine ca talerele balanței să fie şterse cu o pană degresată, mai ales atunci când la aceeaşi balanță lucrează mai multe persoane;
- înaintea efectuării operației de cântărire, ca şi după aceea, trebuie să se verifice punctul zero al balanței;
- aşezarea obiectului de cântărit şi a greutăților pe talerele balanței se face numai după ce aceasta a fost blocată cu ajutorul opritorului;
- aducerea substanței de cântărit pe sticla de ceas sau în fiolă se face numai după ce acestea au fost scoase din incinta balanței;
- după aşezarea obiectului de cântărit şi a greutăților pe talere uşile incintei balanței se închid şi se începe cântărirea;
- deschiderea şi închiderea opritorului balanței se execută lent şi continuu;

BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- se evită oscilația talerelor balanței; pentru aceasta, obiectele se așează pe mijlocul talerelor; dacă, totuși, la deschiderea balanței talerele oscilează, este necesar să o închidem încet, apoi să o redeschidem; operația se repetă de câteva ori până când talerele nu mai oscilează;

- greutățile din trusă se manevrează numai cu penseta;

- după terminarea cântăririi, se scot greutățile și se introduc în trusa de greutăți, se curăță talerele balanței și se închid ușile incintei balanței.

BCU IAȘI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

III. PREPARAREA ŞI CARACTERIZAREA UNOR SOLUŢII

Se numeşte *soluţie* un amestec omogen alcătuit din două sau mai multe substanţe care nu interacţionează din punct de vedere chimic şi care formează o singură fază (gazoasă, lichidă sau solidă). Substanţa care predomină din punct de vedere cantitativ se numeşte *solvent (dizolvant),* iar substanţa care se găseşte în cantitate mai mică se numeşte *solvat (substanţă dizolvată).*

Procesul de amestecare omogenă a două sau mai multe substanţe care conduce la obţinerea unei soluţii se numeşte *dizolvare.*

Proprietatea unei substanţe de a se dizolva într-un anumit dizolvant se numeşte *solubilitate* (S). Solubilitatea unei substanţe este dependentă de solventul utilizat, temperatură şi presiune. Există o anumită concentraţie maximă până la care poate creşte cantitatea de substanţă dizolvată într-un lichid la o temperatură dată. Cantitatea maximă de substanţă dizolvată în unitatea de volum dintr-un solvent reprezintă solubilitatea substanţei în solventul respectiv. Solubilitatea se exprimă ca o concentraţie în g/L (S_g), mol/L (S_m) etc. În funcţie de solubilitatea molară substanţele pot fi:

- uşor solubile, $S_m \geq 10^{-2}$ mol/L;
- mediu solubile, $10^{-2} \geq S_m \geq 10^{-5}$ mol/L;
- greu solubile $S_m \leq 10^{-5}$ mol/L.

Soluţia care conţine o cantitate maximă de substanţă dizolvată, se numeşte *soluţie saturată.* Într-o soluţie saturată, la o temperatură dată, nu se mai dizolvă o nouă cantitate de substanţă adăugată.

BCU "ASACHI" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

III.1. Noțiuni de concentrație a soluțiilor

Concentrația unei soluții reprezintă mărimea care exprimă raportul dintre cantitatea de substanță dizolvată şi cantitatea sau volumul de solvent (dizolvant) sau de soluție obținută.

► *Concentrația procentuală masică (gravimetrică)* (c%) reprezintă cantitatea, exprimată în grame, de substanță dizolvată în 100 g soluție. Concentrația procentuală se calculează după formula:

$$c\% = \frac{md}{ms} x100$$

în care:

md - cantitatea de substanță dizolvată (g);

ms - cantitatea de soluție (g).

Observație: la calcularea concentrației procentuale a sărurilor reprezentând cristalohidrați se ține seama în calculul concentrației procentuale de apa de cristalizare.

► *Concentrația procentuală volumică (% vol.)* reprezintă cantitatea de substanță lichidă sau gazoasă exprimată în mililitri dizolvați în 100 ml soluție. Calculul concentrației procentuale volumice se efectuează cu următoarea formulă:

$$c\% \text{ vol.} = \frac{Vd}{Vs} x100$$

în care:

BCU IAȘI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Vd - volumul substanței dizolvate (ml);

Vs - volumul de soluție (ml).

► *Titrul (T)* reprezintă masa de substanță dizolvată, exprimată în grame, conținută într-un mililitru de soluție.

$$T = \frac{md}{Vs}$$

în care:

md - cantitatea de substanță dizolvată (g);

Vs - volumul de soluție (ml).

► *Concentrația molară (molaritatea)* reprezintă numărul de moli (molecule-gram) de substanță dizolvată în 1000 ml soluție. Concentrația molară se calculează cu următoarea formulă:

$$m \text{ (sau M)} = \frac{md}{MxVs}$$

în care:

md - masa de substanță dizolvată (g);

Vs - volumul de soluție (litri);

M - masa moleculară a substanței (g).

► *Concentrația normală (normalitatea)* reprezintă numărul de echivalenți gram de substanță dizolvată în 1000 ml soluție. Concentrația normală se calculează cu următoarea formulă:

$$n \text{ (sau N)} = \frac{md}{ExVs}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care:

md - masa de substanță dizolvată (g);

Vs - volumul de soluție (litri, L);

E - echivalentul gram al substanței.

Atomul gram reprezintă cantitatea în grame dintr-un element, numeric egală cu masa atomică a elementului respectiv. Masa atomică este o mărime relativă, adimensională. De exemplu, elementele sodiu (Na), carbon (C) sau fosfor (P) au masele atomice 22,9898, 12,01115, şi respectiv 30,9736 (tabelul IV) în timp ce atomii gram ai aceloraşi elemente au valorile 22,9898 g, 12,01115 g, respectiv 30,9736 g.

Masa moleculară reprezintă suma maselor atomice relative ale atomilor care alcătuiesc molecula unei substanțe. Ca şi masa atomică, masa moleculară este o mărime relativă, adimensională.

Tabel IV. Mase atomice relative ale elementelor chimice

Număr atomic	Element chimic	Simbol chimic	Masă atomică relativă*	Număr atomic	Element chimic	Simbol chimic	Masă atomică relativă*
1	Hidrogen	H	1,00797	60	Neodim	Nd	144,27
2	Heliu	He	4,003	61	Prometiu	Pm	147
3	Litiu	Li	6,939	62	Samariu	Sm	150,35
4	Beriliu	Be	9,013	63	Europiu	Eu	152
5	Bor	B	10,811	64	Gadoliniu	Gd	157,26
6	Carbon	C	12,01115	65	Terbiu	Tb	158,93
7	Azot	N	14,0067	66	Disprosiu	Dy	162,51
8	Oxigen	O	15,9994	67	Holmiu	Ho	164,91
9	Fluor	F	18,9984	68	Erbiu	Er	167,27
10	Neon	Ne	20,183	69	Tuliu	Tm	168,94
11	Sodiu	Na	22,9898	70	Yterbiu	Yb	173,04
12	Magneziu	Mg	24,312	71	Lutetiu	Lu	174,99
13	Aluminiu	Al	26,9815	72	Hafniu	Hf	178,5
14	Siliciu	Si	28,086	73	Tantal	Ta	180,95
15	Fosfor	P	30,9736	74	Wolfram	W	183,85

SCIENTIFIC CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

16	Sulf	S	32,064	75	Reniu	Re	186,22
17	Clor	Cl	35,453	76	Osmiu	Os	190,2
18	Argon	Ar	39,948	77	Iridiu	Ir	192,9
19	Potasiu	K	39,102	78	Platină	Pt	195,09
20	Calciu	Ca	40,08	79	Aur	Au	196,967
21	Scandiu	Sc	44,96	80	Mercur	Hg	200,59
22	Titan	Ti	47,9	81	Taliu	Tl	204,39
23	Vanadiu	V	50,95	82	Plumb	Pb	207,19
24	Crom	Cr	51,996	83	Bismut	Bi	208,98
25	Mangan	Mn	54,9381	84	Poloniu	Po	210
26	Fier	Fe	55,847	85	Astatin	At	210
27	Cobalt	Co	58,93	86	Radon	Rn	222
28	Nichel	Ni	58,69	87	Franciu	Fr	223
29	Cupru	Cu	63,54	88	Radiu	Ra	226
30	Zinc	Zn	65,37	89	Actiniu	Ac	227
31	Galiu	Ga	69,71	90	Toriu	Th	232,05
32	Germaniu	Ge	72,6	91	Protactiniu	Pa	231
33	Arsen	As	74,91	92	Uraniu	U	238,03
34	Seleniu	Se	78,96	93	Neptuniu	Np	237
35	Brom	Br	79,909	94	Plutoniu	Pu	239,1
36	Kripton	Kr	83,8	95	Americiu	Am	243,1
37	Rubidiu	Rb	85,48	96	Curiu	Cm	247,1
38	Stronțiu	Sr	87,62	97	Berkeliu	Bk	249
39	Ytriu	Y	88,92	98	Californiu	Cf	2512,1
40	Zirconiu	Zr	91,22	99	Einsteiniu	Es	254
41	Niobiu	Nb	92,91	100	Fermiu	Fm	255
42	Molibden	Mo	95,94	101	Mendeleeviu	Md	256,1
43	Technețiu	Tc	99	102	Nobeliu	No	259,1
44	Ruteniu	Ru	101,1	103	Lawrenciu	Lr	260,1
45	Rodiu	Rh	102,91	104	Rutherfordium	Rf	261
46	Paladiu	Pd	106,4	105	Dubnium	Db	262
47	Argint	Ag	107,87	106	Seaborgium	Sg	263
48	Cadmiu	Cd	112,4	107	Bohrium	Bh	264
49	Indiu	In	114,81	108	Hassium	Hs	265
50	Staniu	Sn	118,69	109	Meitnerium	Mt	266
51	Stibiu	Sb	121,76	110	Darmstadtium	Ds	271
52	Telur	Te	127,61	111	Roentgenium	Rg	272
53	Iod	I	126,9044	112	Copernicium	Cn	277
54	Xenon	Xe	131,3	113	Ununtrium	Uut	284
55	Cesiu	Cs	132,91	114	Flerovium	Fl	289
56	Bariu	Ba	137,34	115	Ununpentium	Uup	288
57	Lantan	La	138,92	116	Livermorium	Lv	292
58	Ceriu	Ce	140,13	117	Ununseptium	Uus	nedeterminată
59	Praseodim	Pr	140,92	118	Ununoctium	Uuo	nedeterminată

*Masele atomice relative corespund izotopului cel mai stabil

Molecula gram (mol) reprezintă cantitatea de substanță simplă sau compusă, exprimată în grame, egală numeric cu masa moleculară. S-a determinat că un mol din orice substanță conține $6,023x10^{23}$ *particule*. De exemplu:

- molecula $CaCO_3$ are masa moleculară 100,08935 şi molecula gram 100,08935 g;
- molecula O_2 are masa moleculară 31,9988 şi molecula gram 31,9988 g;
- molecula H_3PO_4 are masa moleculară 96,98714 şi molecula gram 96,98714 g;

Echivalentul chimic reprezintă cantitatea dintr-un element sau dintr-o substanță compusă care se poate combina cu 1 g hidrogen sau cu 8 g oxigen sau care poate înlocui cantitățile menționate din aceste elemente în oricare dintre compușii lor.

Echivalentul gram reprezintă cantitatea dintr-un element chimic sau dintr-o substanță compusă, numeric egală cu echivalentul chimic respectiv, măsurată în grame.

Pentru *elementele chimice*, echivalentul chimic este raportul dintre masa atomică a elementului respectiv şi valența sa:

$$E = A/n$$

Exemple:

$$E(Na) = 23/1 = 23$$

$$E(Al) = 27/3 = 9$$

Dacă un element chimic funcționează în mai multe stări de valență, acesta va prezenta mai mulți echivalenți chimici.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Exemple:

$E[Fe(II)] = 56/2 = 28$

$E[Fe(III)] = 56/3 = 18,6$

Pentru *substanțele chimice* echivalentul chimic se calculează în funcție de natura substanței și tipul de reacție la care aceasta participă. Astfel:

a) în *reacții de neutralizare:*

- pentru *acizi*, echivalentul chimic este raportul dintre masa moleculară a acidului (M) și numărul de protoni sau atomi de hidrogen ionizabili (H^+):

$E = M/nr.\ H^+$

Exemple:

$E(CH_3COOH) = 60/1 = 60$

$E(H_2SO_4) = 98/2 = 49$

$E(H_3PO_4) = 125/3 = 41,7$

- pentru *baze*, echivalentul chimic este raportul dintre masa moleculară a bazei (M) și numărul grupelor hidroxil ionizabile (OH^-):

$E = M/nr.\ OH^-$

Exemple:

$E(NaOH) = 40/1 = 40$

$E[Ca(OH)_2] = 74/2 = 37$

b) pentru *săruri*, echivalentul chimic se calculează, de la caz la caz, în funcție de reacția la care participă sarea respectivă:

- când o sare *nu participă la reacții de oxido-reducere*, caz în care nu își modifică starea de oxidare, echivalentul chimic se calculează prin raportul

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

dintre masa moleculară (M) şi numărul de echivalenţi de metal din sare (numărul atomilor de metal x valenţa metalului);

$E = M/nr.\ echiv.\ metal\ din\ sare$

- când o sare *participă la reacţii de oxido-reducere,* echivalentul chimic se calculează prin raportul dintre masa moleculară a sării (M) şi diferenţa dintre stările de oxidare ale elementului implicat, adică numărul de electroni cedaţi sau acceptaţi în reacţiile chimice considerate.

$E = M/nr.\ e^-$

Regula amestecurilor (regula dreptunghiului) este utilizată la prepararea soluţiilor de o anumită concentraţie, pornind de la două soluţii de concentraţii diferite ale aceleiaşi substanţe, una de concentraţie mai mare şi cealaltă de concentraţie mai mică, sau pornind de la o soluţie de o anumită concentraţie şi o nouă cantitate de solvent.

Cantităţile de soluţii care se amestecă sunt invers proporţionale cu valorile absolute ale diferenţelor dintre concentraţiile lor şi concentraţia soluţiei obţinute după amestecare. Matematic, această regulă se poate exprima prin aşa numita *regulă a dreptunghiului.* În centrul dreptunghiului, la intersecţia diagonalelor, se înscrie concentraţia soluţiei de preparat (*c*) iar în vârfurile din partea stângă a dreptunghiului se înscriu concentraţiile soluţiilor de plecare (concentraţia mai mare (*a*) sus, iar cea mică (*b*) jos); se scad cifrele de pe diagonală (cifra cea mai mică din cea mai mare) şi se înscriu rezultatele obţinute în prelungirea diagonalelor respective, adică în vârfurile din partea dreaptă a dreptunghiului. Cifrele obţinute reprezintă cantităţile necesare, în grame, pentru soluţiile procentuale (g_a şi g_b) sau în litri, pentru soluţiile molare şi normale (L_a şi L_b), din fiecare soluţie de plecare, utilizate pentru prepararea soluţiei finale, de concentraţia dorită (figura 7). Dacă diluţia se realizează cu apă, b are valoarea zero.

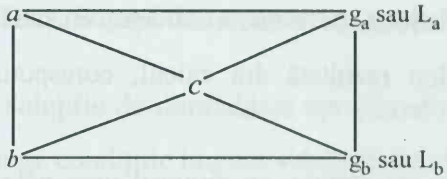


Figura 7. Reprezentare schematică a regulii amestecurilor

III.2. Soluții de normalitate exactă

Substanțele etalon sunt acele substanțe care prin cântărire și aducere la un volum cunoscut conduc la obținerea unor *soluții de normalitate exactă* sau *soluții etalon.* Substanța etalon se numește și titrosubstanță sau substanță de referință și trebuie să aibă următoarele caracteristici:

- formulă chimică bine definită și compoziție unitară;
- stabilitate în solventul utilizat și în condițiile de lucru (să nu se oxideze, să nu piardă apă de cristalizare, să nu absoarbă apă, să nu se carbonateze);
- echivalent gram cât mai mare pentru a se evita erorile de cântărire;
- să fie pură din punct de vedere chimic;
- să se poată obține ușor;
- soluțiile rezultate să nu se descompună în timp.

Acidul oxalic, dicromatul de potasiu, bromatul și iodatul de potasiu, azotatul de argint, sulfatul de fier și amoniu (sare Mohr) reprezintă doar câteva exemple de substanțe etalon .

Pentru prepararea unei soluții de normalitate exactă se procedează astfel:

BCU ASISTENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• se cântăreşte la balanţa analitică, pe o sticlă de ceas, cu precizie de 10^{-4} g, cantitatea de substanţă etalon rezultată din calcul, corespunzătoare normalităţii dorite;

• substanţa cântărită se trece cu atenţie, cu ajutorul unei pâlnii şi al pisetei, în balonul cotat ales pentru prepararea soluţiei;

• se spală bine sticla de ceas pe care s-a cântărit substanţa şi apoi pâlnia;

• se adaugă apă distilată până se ocupă aproximativ o treime din volumul balonului;

• se agită conţinutul balonului până la dizolvarea completă a substanţei şi se aduce volumul la semn;

• se pune dopul flaconului cotat şi soluţia se omogenizează prin răsturnări repetate.

Factorul volumetric al soluţiilor de normalitate exactă este egal cu unitatea.

Soluţiile etalon, de concentraţie cunoscută, sunt folosite în analiza volumetrică pentru stabilirea titrului soluţiilor de normalitate aproximativă, pentru ca şi acestea să se poată folosi ulterior în analiză.

Pentru prepararea soluţiilor etalon mai pot fi utilizate *titrofixurile* (fixanale). Acestea sunt fiole din sticlă sau materiale plastice care conţin cantităţi precis determinate de substanţe etalon sau volume exact măsurate de soluţii ale substanţelor etalon. Pentru prepararea unui anumit volum dintr-o substanţă etalon, se transferă cantitativ conţinutul unui titrofix într-un flacon cotat, după care acesta se aduce la semn cu solventul indicat în metoda de lucru. Se va obţine o soluţie al cărei titru este cunoscut.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

III.3. Soluții de normalitate aproximativă

Soluțiile de normalitate aproximativă se prepară din substanțe care nu îndeplinesc condițiile impuse substanțelor etalon.

Prepararea unei soluții de normalitate aproximativă (hidroxid de potasiu, hidroxid de sodiu, permanganat de potasiu, tiosulfat de sodiu etc.) nu necesită exactitate în efectuarea operațiilor de preparare. Cantitatea de substanță rezultată din calcul se cântărește la balanța tehnică, după care se transferă cantitativ într-un flacon cotat corespunzător; în acest mod se obține o soluție mai diluată sau mai concentrată, comparativ cu soluția de normalitate exactă.

Determinarea concentrației unei soluții de normalitate aproximativă se realizează prin titrarea ei cu o soluție etalon. Deoarece soluțiile normale sunt prea concentrate pentru titrările curente, în practică se folosesc soluții decinormale (0,1N).

Factorul de normalitate (volumetric) al unei soluții (F) este un număr care ne arată de câte ori o soluție de normalitate aproximativă este mai concentrată (F > 1) sau mai diluată (F < 1) decât soluția de normalitate exactă (Bold şi Gaburici, 1985). Factorul de normalitate este un factor de corecție al concentrației unei soluții, ce se poate determina prin titrare sau calcul, valorile sale situându-se în jurul unității. Factorul unei soluții se poate exprima prin următorul raport:

$$F = T_{real}/T_{teoretic}$$

Se recomandă ca valoarea factorului unei soluții de normalitate aproximativă, calculat cu patru zecimale, să se înscrie în domeniul *0,8 - 1,2.*

Titrul (T) unei soluții, aşa cum s-a arătat anterior, este cantitatea în grame de substanță dizolvată într-un mililitru soluție.

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IV. VOLUMETRIA – CONSIDERAȚII GENERALE

Volumetria este metoda chimică de analiză care realizează evaluarea cantitativă a unei substanțe dintr-o soluție, cu ajutorul unei alte soluții ce conține un reactiv în cantitate bine determinată, al cărei volum poarte fi măsurat cu precizie. Metoda volumetrică se mai numeşte şi metodă titrimetrică deoarece operația principală din volumetrie este titrarea.

În analiza volumetrică, reactanții implicați sunt în cantități stoechiometrice, reacțiile desfăşurându-se după schema următoare:

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

Pentru determinarea substanței de analizat A din ecuația de mai sus, se poate măsura volumul de soluție B (*reactant titrant*), de concentrație cunoscută, care reacționează cu un anumit volum de soluție A (*reactant titrand sau analit*). În acest caz, este deosebit de important să se stabilească momentul în care reactantul A s-a consumat total în reacția cu reactantul B, moment numit *punct de echivalență*. Din calcul se poate determina cantitativ reactantul A.

În analiza volumetrică sunt utile numai acele reacții care îndeplinesc următoarele condiții:

- se desfăşoară cantitativ în conformitate cu stoechiometria reacției, conducând la produşi de reacție stabili, a căror compoziție este definită; nu au loc reacții secundare şi, prin urmare, nu apar produşi secundari de reacție;
- decurg cu viteză mare (viteza reacției creşte cu temperatura sau prin adaos de catalizatori);

BCU IAȘI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• punctul de echivalență se poate observa și stabili cu exactitate, datorită schimbării rapide a unei proprietăți fizice sau chimice a sistemului;

• reactivul de concentrație cunoscută trebuie să fie stabil în timp.

Metodele volumetrice se clasifică după mai multe criterii.

După modul de desfășurare a titrării:

• titrare directă - titrarea soluției de analizat se realizează cu o soluție de concentrație cunoscută;

• titrarea indirectă - utilizată atunci când soluția de analizat nu reacționează cu soluția de concentrație cunoscută, reacționează cu viteză foarte mică sau punctul de echivalență este mai ușor de stabilit, comparativ cu titrarea directă; în aceste situații se adaugă, în exces, o altă soluție titrată care reacționează cu soluția de analizat, iar excesul se retitrează cu soluția de concentrație cunoscută;

• titrarea prin substituție - soluția de analizat nu reacționează cu soluția de concentrație cunoscută și de aceea se transformă într-o combinație chimică care poate fi apoi titrată cu soluția de concentrație cunoscută.

După tipul de reacție:

• volumetrie prin reacții de neutralizare (acidimetria și alcalimetria);

• volumetrie prin reacții redox (permanganometria, bicromatometria, iodometria, iodatometria, bromatometria, vanadatometria, cerimetria, titanometria etc.);

• volumetrie prin reacții de precipitare (argentometria, mercurometria, barimetria etc.)

• volumetrie prin reacții cu formare de complecși (complexonometria, chelatometria).

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Operația de adăugare treptată la soluția de analizat a unui volum determinat de soluție de reactant titrant, până la punctul de echivalență, se numește *titrare*. Prin operația de titrare se determină concentrația unui reactant cunoscut. Cel mai frecvent, operația de titrare se realizează cu ajutorul *biuretei* (figura 1).

Momentul titrării care corespunde cantității echivalente de reactiv adăugat se numește *punct de echivalență*. Punctul de echivalență poate fi stabilit prin diverse metode chimice sau fizico-chimice. Cel mai frecvent se utilizează substanțe numite *indicatori* ale căror transformări chimice sunt însoțite, în jurul punctului de echivalență, de modificări ușor perceptibile cum ar fi schimbarea de culoare în funcție de pH-ul mediului, turbiditate, fluorescență etc. Indicatorii trebuie să fie sensibili, adică să își modifice rapid și reversibil proprietățile la pH-ul din apropierea punctului de echivalență și, în plus, să fie solubili și stabili în mediul de titrare.

Operația de titrare se execută astfel: se măsoară cu biureta într-un flacon Erlenmeyer cu gatul larg, un anumit volum de soluție de concentrație cunoscută. Soluția se diluează cu apă distilată până la un volum de aproximativ 100 ml și se adaugă câteva picături din soluția indicator. Se umple, cu ajutorul unei pâlnii, o altă biuretă cu soluție al cărei titru (concentrație) urmează să fie stabilit și se începe operația de titrare prin adăugare treptată, sub agitare, de soluție analit la soluția pregătită în flaconul Erlenmeyer. Titrarea se consideră terminată în momentul în care se ajunge la schimbarea stabilă a culorii indicatorului. La începutul titrării, în etapa de inițiere (figura 8, a), adăugarea soluției de titrand se face mai repede, iar către sfârșit foarte încet, picătură cu picătură (figura 8, b și c). Pentru a sesiza mai clar modificarea de culoare care se petrece la punctul de echivalență, se plasează o foaie de hârtie albă sub

flaconul în care se efectuează operația de titrare. Dacă pe parcursul operației de titrare rămân picături de titrant pe gâtul sau pereții flaconului, acestea se preiau imediat și se dirijează cu apă distilată din pisetă către masa de lichid.

Titrarea se consideră corectă dacă la sfârșitul determinării schimbarea de culoare (viraj) a soluției titrate, se produce la adăugarea unei singure picături din soluția de concentrație cunoscută, în plus peste punctul de echivalență (figura 8, **d**).

Figura 8. Etape ale operației de titrare[1]

Pentru determinarea concentrației unei soluții prin titrare se vor efectua cel puțin trei determinări, între care nu trebuie să existe o diferență mai mare de 0,05 ml.

[1] (http://student-sc.blogspot.ro/2012/12/chemistry-form-4-chapter-7- titration.html)

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IV.1. Volumetria prin reacții de neutralizare

Reacțiile de neutralizare sau reacțiile acido-bazice sunt reacțiile dintre un acid și o bază care conduc la formarea unei sări și a apei (în cele mai multe cazuri). Conform teoriei Brønsted-Lowry, acizii sunt compuși care au capacitatea de a ceda protoni (ioni H^+), iar bazele sunt compuși care acceptă protoni.

Apa are caracter amfoter, putând funcționa atât ca acid cât și ca bază, în funcție de condițiile de reacție:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$$

În apa pură, la echilibru, numărul de moli de ioni hidroniu (H_3O^+) este egal cu numărul de moli de ioni hidroxil (HO^-). Mai exact, $1x10^{-7}$ moli H_3O^+ și $1x10^{-7}$ moli HO^- sunt prezenți într-un litru de apă pură în codiții de echilibru.

Pentru a măsura activitatea ionilor de hidrogen dintr-o soluție, chimistul danez Sören Peder Lauritz Sörensen a introdus, în anul 1909, conceptul de pH ca o masură a acidității sau alcalinității unei soluții apoase. Uneori este utilizată, în acelaşi sens, noțiunea de pOH.

pH-ul și pOH-ul reprezintă logaritmii zecimali cu semn schimbat al concentrației ionilor de hidroniu, respectiv hidroxil.

$$pH = -lg[H_3O^+]$$

$$pOH = -lg[HO^-]$$

Mai bine fundamentat din punct de vedere teoretic, în soluții reale, aceste noțiuni se exprimă ca logaritmi zecimali cu semn schimbat ai activităților ionilor hidroniu (aH_3O^+), respectiv hidroxil (aHO^-).

$$pH = -lg(aH_3O^+)$$

$pOH = -lg(aHO^-)$

În apa pură, $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7}$ moli/L, rezultând că pH = pOH = 7. Prin urmare, pH + pOH = 14.

Atunci când $[H_3O^+] > [HO^-]$ rezultă $[H_3O^+] > 10^{-7}$ adică pH < 7. Ca urmare, pH va avea valori cuprinse în intervalul de la 1 la 7, iar soluția va prezenta caracter acid.

Atunci când $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7}$, rezultă că pH = pOH = 7 ceea ce înseamnă că soluția respectivă este o soluție neutră.

Atunci când $[H_3O^+] < [HO^-]$, rezultă că $[H_3O^+] < 10^{-7}$ adică pH > 7. Ca urmare, în această situație, pH-ul va avea valori cuprinse în intervalul de la 7 la 14, iar soluția va avea caracter bazic (tabelul IV).

Tabel IV. Scara de pH pentru aprecierea caracterului unei soluții

pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Concentrație ioni hidroniu (moli/L)	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
Caracter mediu	acid							neutru	bazic						

pH-ul unei soluții poate fi determinat folosind diverse metode, dar cele mai simple presupun folosirea unui *indicator de pH* sau a unui dispozitiv numit *pH-metru*. Un *indicator de pH* este un compus chimic organic cu caracter acid sau bazic, care are proprietatea de a-şi schimbă culoarea în funcție de concentrația ionilor hidroniu din mediul de reacție, deci de valoarea pH-ului (tabelul V).

BCU "ASICENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabel V. Indicatori de pH utilizați frecvent

Indicator	Culoare (pH acid)	Domeniu de viraj	Culoare (pH bazic)
Metil violet	Galben	0,0-1,6	Violet-albastru
Galben de eosină	Roşu	0,0-3,0	Verde strălucitor
Verde malachit (primul interval)	Galben	0,2-1,8	Albastru-verde
Albastru de timol	Roşu	1,2-2,8	Galben
Galben de metil	Roşu	2,9-4,0	Galben
Albastru de bromfenol	Galben	3,0-4,6	Violet
Roşu Congo	Albastru	3,0-5,2	Roşu
Metil orange (soluție apoasă)	Roşu	3,1-4,4	Galben
Metil orange (soluție în xilen)	Violet	3,2-4,2	Verde deschis
Verde de bromcrezol	Galben	3,8-5,4	Albastru
Roşu de metil	Roşu	4,2-6,3	Galben
Turnesol	Roşu	4,5-8,3	Albastru
Violet de bromcrezol	Galben	5,2-6,7	Violet
Roşu de bromfenol	Galben-portocaliu	5,2-6,8	Violet
Albastru de bromtimol	Galben	6,0-7,6	Albastru
Roşu fenol	Galben	6,6-8,0	Roşu
Roşu neutral	Violet deschis	6,8-8,0	Galben-portocaliu
A-naftolftaleină	Maro	7,1-8,3	Albastru-verde
Roşu crezol	Galben	7,2-8,8	Violet
Albastru timol	Galben	8,0-9,6	Albastru
Fenolftaleina	Incolor	8,2-10,0	Roz
Timolftaleină	Incolor	9,4-10,6	Albastru
Albastru alcalin	Violet	9,4-14,0	Roz
Alizarin Yellow R	Galben	10,1-12,0	Galben-maroniu
Indigo carmin	Albastru	11,4-13,0	Galben
Verde malachit (al doilea interval)	Albastru-verde	11,5-13,2	Incolor

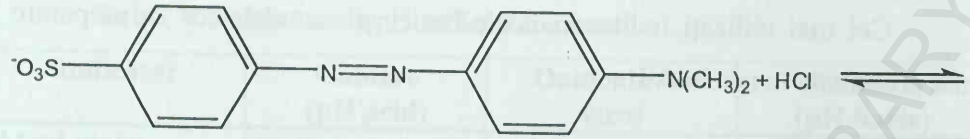
Cei mai utilizați indicatori acido-bazici și metodele lor de preparare sunt prezentate în tabelul VI.

Tabel VI. Indicatori utilizați frecvent în titrările acido-bazice

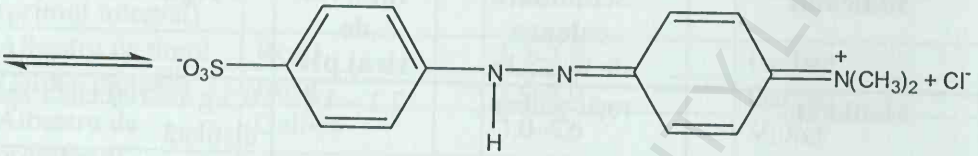
Indicator	**Schimbare culoare de la ..... la**	**Interval de viraj pH**	**Preparare soluție**
Metiloranj	roșu-galben	3,1 - 4,4	0,5 g în 100 cm^3 apă distilată
Roșu de metil	roșu-galben	4,2 - 6,2	0,2 g în 100 cm^3 alcool etilic
Roșu Congo	albastru-roșu	3,0 - 5,0	0,1 g în 100 cm^3 apă
Albastru de brom-timol (sare de sodiu)	galben-albastru	6,2 - 7,6	0,1 g în 100 cm3 apă
Roșu neutral	roșu-galben	6,8 - 8,0	0,1 g în 70 cm^3 alcool etilic și 30 cm^3 apă
Turnesol	roșu-albastru	5,0 - 8,0	1,9 g în 100 cm^3 alcool
Fenolftaleină	incolor-roz violaceu	8,2 - 10,0	1 g în 100 cm^3 alcool etilic
Timolftaleină	incolor - albastru	9,4 - 10,6	0,1 g în 100 cm^3 alcool etilic

Modificarea culorii indicatorilor se petrece din cauza trecerii din stare moleculară în stare ionizată, cum se poate observa din exemplele următoare:

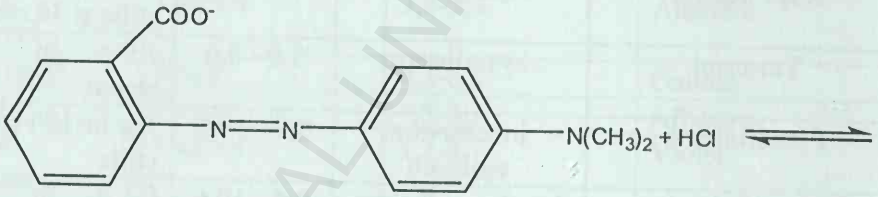
BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



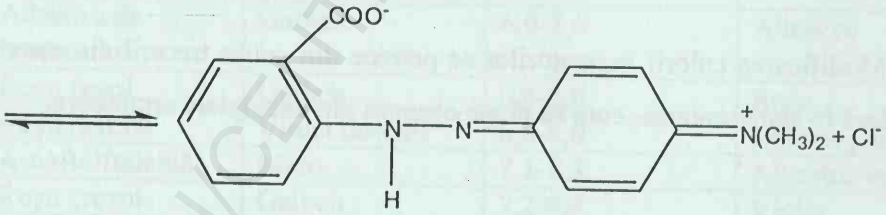
metiloranj, galben la pH > 4,4



metiloranj, roşu la pH < 3,1

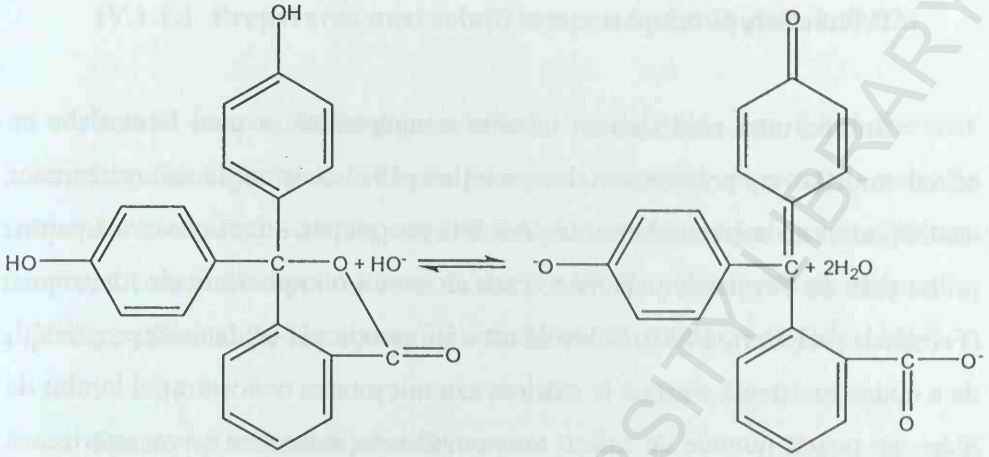


roşu de metil, galben la pH > 6,2



roşu de metil, roşu la pH < 4,2

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



fenolftaleina, incolor la pH < 8,2 fenolftaleina, roşu la pH > 10

Fiecare indicator îşi schimbă culoarea într-un interval specific de pH, el neputând fi utilizat decât în acel domeniu strict. Din acest motiv, au fost introduşi *indicatorii universali* constând dintr-un amestec de indicatori, aleşi în aşa fel încât să prezinte viraj de culoare continuu pe intervalul de pH cuprins între 2 şi 10. Cel mai frecvent, indicatorii universali sunt impregnaţi pe benzi din hârtie, rezultînd *hârtii indicatoare de pH*. De reţinut este că hârtiile indicatoare de pH sunt simplu de utilizat, dar acurateţea determinărilor este mult mai mică, comparativ cu rezultatele înregistrate prin folosirea pH-metrelor.

Măsurarea acidităţii sau bazicităţii prezintă importanţă pentru o diversitate de domenii cum ar fi chimia, biologia, medicina, ştiinţele mediului, agricultura, silvicultura, horticultura etc.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IV.1.1. Soluții tampon

Soluția unui acid slab cu baza sa conjugată sau a unei baze slabe cu acidul conjugat are proprietatea de a menține pH-ul constant la adăugarea unor cantități mici de acizi sau baze tari. Această proprietate a fost observată pentru prima dată de Fernbach şi Hubert, care au numit-o *capacitate de tamponare* (Fernbach şi Hubert, 1900). Soluțiile care îşi menţin pH-ul datorită proprietății de a opune rezistență elastică la mărirea sau micşorarea concentrației ionilor de hidrogen poartă numele de *soluții tampon.* O soluție tampon se caracterizează prin doi parametri importanți:

- concentrația celor doi constituenți (exprimată, în general, ca şi concentrație molară) de care depinde cantitatea de acid sau bază care se poate adăuga fără ca pH-ul să se schimbe;

- intervalul de pH în care funcționează soluția tampon, parametru important, în funcție de care se alege sistemul tampon care urmează să fie utilizat (tabelul VII).

Tabel VII. Sisteme tampon utilizate frecvent

Sistem tampon	Interval de pH în care se poate utiliza
citrat de sodiu/acid clorhidric	1 - 5
acid citric/citrat de sodiu	2,5 – 5,6
acid acetic/acetat de sodiu	3,7 – 5,6
fosfat dipotasic/fosfat monopotasic	5,8 - 8
fosfat disodic/fosfat monosodic	6 – 7,5
borax/hidroxid de sodiu	9,2 - 11

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IV.1.1.1. Prepararea unei soluții tampon fosfat de potasiu 0,1 M

Soluția tampon fosfat dipotasic/fosfat monopotasic este foarte frecvent utilizată în biologie şi biochimie, în special datorită capacității mari de tamponare şi uşurinței de preparare. Principalul dezavantaj ale acestui sistem tampon îl constituie faptul că ionii fosfat pot inhiba diverse reacții enzimatice şi procese chimice. De asemenea, ionii fosfat chelatează ionii de Ca^{2+}si Mg^{2+}.

Reactivi şi materiale necesare:

- soluție fosfat monopotasic 1M (136 g fosfat monopotasic se dizolvă în apă distilată şi se aduce la semn într-un balon cotat de 1000 ml);
- soluție fosfat dipotasic 1M (174 g fosfat dipotasic se dizolvă în apă distilată şi se aduce la semn într-un balon cotat de 1000 ml);
- baloane cotate de 1000 ml.

Mod de lucru:

Într-un balon cotat de 1000 ml, soluțiile de fosfat monopotasic 1M şi fosfat dipotasic 1M se combină în volume determinate pentru a obține pH-ul necesar analizei, după care soluția rezultată se aduce la semn cu apă distilată (tabelul VIII). Dacă sunt necesare concentrații mai mari, se măresc proporțional volumele soluțiilor de fosfat monopotasic şi fosfat dipotasic (de exemplu, pentru a obține 1000 ml soluție tampon fosfat 0,5M cu pH = 7,0, se vor combina 61,5x5=307,5 ml soluție fosfat monopotasic 1M cu 38,5x5 = 192,5 ml soluție fosfat dipotasic 1M, după care volumul amestecului se aduce la 1000 ml cu apă distilată).

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabel VIII. Prepararea unor soluții tampon fosfat de potasiu

pH	Soluție KH_2PO_4 1M [ml]	Soluție K_2HPO_4 1M [ml]
5,8	8,5	91,5
6,0	13,2	86,8
6,2	19,2	80,8
6,4	27,8	72,2
6,6	38,1	61,9
6,8	49,7	50,3
7,0	61,5	38,5
7,2	71,7	28,3
7,4	80,2	19,8
7,6	86,6	13,4
7,8	90,8	9,2
8,0	94,0	6,0

IV.1.1.2. Prepararea unei soluții tampon universal

Soluțiile tampon universale sunt soluții tampon care au un interval de tamponare foarte larg, ce cuprinde atât zona acidă cât şi pe cea bazică.

Reactivi, materiale şi aparate necesare:

- acid citric p.a.;
- fosfat monopotasic p.a.;
- acid boric p.a.;
- acid tio-barbituric p.a.;
- hidroxid de sodiu 0,2M;
- balon cotat de 1000 ml;
- cilindri gradați;
- balanță analitică.

Mod de lucru

Într-un balon cotat de 1000 ml se dizolvă 6,008 g acid citric, 3,893 g fosfat monopotasic, 1,796 g acid boric şi 5,266 g acid tio-barbituric după care soluția rezultată se aduce la semn cu apă distilată. 100ml din această soluție se combină cu volumul de hidroxid de sodiu 0,2M, indicat în tabelul IX, pentru a obține o soluție cu pH-ul specificat.

Tabel IX. Variația pH-ului tamponului universal acid citric-fosfat monopotasic-acid boric- acid tio-barbituric

pH	NaOH 0,2N [ml]	pH	NaOH 0,2N [ml]	pH	NaOH 0,2N [ml]
2.6	2,0	5,8	36,5	9,0	72,4
2.8	4,3	6,0	38,9	9,2	74,0
3.0	6,4	6,2	41,2	9,4	75,9
3.2	8,3	6,4	43,5	9,6	77,6
3.4	10,1	6,6	46,0	9,8	79,3
3.6	11,8	6,8	48,3	10,0	80,8
3.8	13,7	7,0	50,6	10,2	82,0
4.4	15,5	7,2	52,9	10,4	82,9
4.2	17,6	7,4	55,8	10,6	83,9
4.4	19,9	7,6	58,6	10,8	84,9
4.6	22,4	7,8	61,7	11,0	86,0
4.8	24,8	8,0	63,7	11,2	87,7
5.0	27,1	8,2	65,6	11,4	89,7
5.2	29,5	8,4	67,5	11,6	92,0
5.4	31,8	8,6	69,3	11,8	95,0
5.6	34,2	8,8	71,0	12,0	99,6

BCU IAŞI "CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY"

IV.1.2. Prepararea şi caracterizarea unei soluţii de hidroxid de sodiu 0,1N

În chimia analitică, soluţiile normale au concentraţii care variază în funcţie de metoda pentru care sunt utilizate. Prepararea unei soluţii de normalitate aproximativă nu necesită exactitate în efectuarea operaţiilor ca în cazul soluţiilor etalon.

Hidroxidul de sodiu nu îndeplineşte condiţiile de substanţă etalon datorită instabilităţii sale; este puternic higroscopic (absoarbe vaporii de apă din atmosferă) şi are capacitatea de a se carbonata (absoarbe uşor dioxidul de carbon din atmosferă, conducând la formarea carbonatului de sodiu). Din aceste motive, concentraţiile normale ale soluţiilor de hidroxid de sodiu sunt aproximative.

Masa moleculară a hidroxidului de sodiu este 39,998 (se poate rotunji la valoarea 40), iar echivalentul chimic are aceeaşi valoare. Pentru prepararea unei soluţii 0,1N, se cântăresc, pe o sticlă de ceas, la balanţa tehnică, aproximativ 4,5 – 5 g hidroxid de sodiu, care se spală repede de două ori cu apă distilată (fără CO_2), pentru a îndepărta stratul de carbonat de sodiu format pe suprafaţa granulelor. Granulele se introduc apoi cu ajutorul unui jet de apă distilată dintr-o pisetă, prin intermediul unei pâlnii, într-un balon cotat de 1000 ml (în care se află aproximativ 500 ml apă distilată) şi se agită bine conţinutul. După dizolvarea substanţei, balonul se completează până la semn cu apă distilată şi se agită pentru omogenizarea soluţiei.

Determinarea caracteristicilor soluţiei de hidroxid de sodiu se face utilizând drept substanţă etalon acidul oxalic.

Reactivi, materiale şi aparate necesare:

- hidroxid de sodiu p.a.;
- acid oxalic p.a.;
- soluţie alcoolică de fenolftaleină 1%;
- flacoane Erlenmeyer;
- sticlă de ceas;
- balon cotat de 1000 ml;
- biuretă;
- pisetă;
- balanţă tehnică;
- balanţă analitică.

Mod de lucru

Se cântăresc la balanţa analitică 0,1-0,2 g acid oxalic, care se preiau cantitativ în 25-30 ml apă distilată. După agitare, pentru dizolvarea şi omogenizarea soluţiei se adaugă 2-3 picături de fenolftaleină 1% şi se titrează cu hidroxid de sodiu aproximativ 0,1N până când apare coloraţia roz pal care persistă. Se citeşte pe biuretă, cu precizie, volumul de soluţie de hidroxid de sodiu utilizat pentru titrare. Pentru obţinerea unor rezultate corecte, se vor efectua cel puţin trei titrări din ale căror rezultate se va calcula valoarea medie.

Pentru a calcula titrul soluţiei de hidroxid de sodiu aproximativ 0,1N preparată se ţine seama de reacţia chimică şi de echivalentul gram (Eg) al acidului oxalic (63,034 g), care neutralizează un echivalent gram de hidroxid de sodiu (40,005 g):

$$H_2C_2O_4 + 2\ NaOH = Na_2C_2O_4 + 2\ H_2O$$

Din reacţie rezultă că un echivalent gram de acid oxalic este neutralizat de un echivalent gram de hidroxid de sodiu. Notând cu „a" cantitatea de acid oxalic cântărită şi cu „n" numărul de mililitri de soluţie de hidroxid de sodiu aproximativ 0,1N utilizaţi la titrare, rezultă:

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

63,035 g $H_2C_2O_4$ x $2H_2O$.....39,998 g NaOH

a g $H_2C_2O_4$ x $2H_2O$ .....y g NaOH

y = a x 39,998/63,035

În această relație y reprezintă cantitatea, în grame, de hidroxid de sodiu care se află în n ml soluție de analizat

n ml NaOH.....y g NaOH

1 ml NaOH .....Tr

Tr = y/n=a x 39,998/63,035 x n [g/ml]

Pentru calcularea titrului teoretic (T_t) al soluției de hidroxid de sodiu 0,1N procedăm astfel:

0,1 x 39,998 g NaOH.....1000 ml apa distilată

T_t.....1 ml

T_t = 39,998 x 0,1/1000 ≈ 0,004 g/ml

Factorul soluției de hidroxid de sodiu aproximativ 0,1N se calculează prin raportul dintre titrul real al soluției analizate(Tr) și titrul teoretic al unei soluții de hidroxid de sodiu 0,1N (Tt):

F = Tr/Tt

Aplicații - După determinarea titrului și factorului, soluția de hidroxid de sodiu se poate folosi pentru stabilirea concentrațiilor unor soluții de acizi prin titrare cu soluția alcalină. Cunoscând volumul de soluții de acizi luat în lucru, volumul de hidroxid de sodiu consumat la titrare și factorul soluției alcaline, se poate calcula concentrația soluțiilor acide.

BCU IAȘI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IV.1.3. Prepararea şi caracterizarea unei soluţii de acid clorhidric 0,1N

Reactivi şi materiale necesare:

- soluţie hidroxid de sodiu 0,1N;
- soluţie acid clorhidric 37,23%;
- soluţie alcoolică de fenolftaleină 1%;
- flacoane Erlenmeyer;
- balon cotat de 1000 ml;
- biuretă;
- pipete gradate.

Mod de lucru

Pentru prepararea unei soluţii de acid clorhidric aproximativ 0,1N se foloseşte acid clorhidric concentrat (37,23% cu densitatea 1,19 g/cm^3). Echivalentul gram al acidului clorhidric este 36,458 g. Pentru calculul volumului de acid clorhidric necesar pentru a prepara o soluţie 0,1N plecînd de la acid clorhidric de concentraţie şi densitate menţionate mai sus, parcurgem următorul raţionament:

37,23 g HCl.....100 g soluţie HCl

36,461 x 0,1 g HCl.....x g soluţie HCl

x = 9,7934 g soluţie HCl

V = m/ρ = 9,7934/1,19 ≈ 8,23 ml soluţie HCl 37,23%

Într-un balon cotat de 1000 ml se introduc, cu o pipetă gradată, 8,23 ml soluţie acid clorhidric 37,23% şi apoi apă distilată până la semn. Soluţia din balon se agită prin răsturnări repetate pentru omogenizare.

Titrul soluţiei de acid clorhidric aproximativ 0,1N preparată poate fi determinat cu ajutorul unei soluţii titrate de hidroxid de sodiu 0,1N.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Într-un flacon Erlenmeyer se măsoară 10-20 ml soluție acid clorhidric aproximativ 0,1N și se adaugă 2-3 picături de fenolftaleină 0,1% în alcool etilic. Se titrează amestecul cu soluție de hidroxid de sodiu 0,1N cu titru cunoscut până când conținutul flaconului se colorează în roz-pal persistent. Se notează cu V volumul soluției de hidroxid de sodiu consumat la titrare.

Calculul titrului soluției de acid clorhidric se face pe baza reacției de neutralizare:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

Din reacție constatăm că la un echivalent gram de hidroxid de sodiu corespunde un echivalent gram de acid clorhidric ceea ce înseamnă că:

39,998 g NaOH.....36,461 g HCl

V_{NaOH} x $T_{r\,NaOH}$ gNaOH.....y g HCl

$y = V_{NaOH}$ x $Tr_{\,NaOH}$ x 36,461/39,998 g HCl ce se găsesc în soluția de HCl luată în lucru:

V ml soluție HCl .....y g HCl

1 ml soluție HCl.....T_{HCl}

$T_{HCl} = V_{NaOH}$ x Tr_{NaOH} x 36,461/39,998 V_{HCl} [g/ml]

Se calculează titrul soluției de acid clorhidric pentru trei determinari paralele și apoi se face media aritmetică a rezultatelor obținute. Titrul mediu rezultat este titrul soluției aproximativ 0,1N de acid clorhidric.

Pentru stabilirea factorului soluției de acid clorhidric se folosește relația:

$F = Tr/Tt = Tr/0,0036461$

De asemenea, deoarece factorul soluției de hidroxid de sodiu este cunoscut, factorul soluției de acid clorhidric mai poate fi calculat din relația de echivalență:

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$V_{HCl} \times F_{HCl} = V_{NaOH} \times F_{NaOH}$

$F_{HCl} = V_{NaOH} \times F_{NaOH}/V_{HCl}$

Soluția de concentrație cunoscută de acid clorhidric poate fi utilizată pentru dozarea volumetrică a unor soluții de borax, amoniac, hidroxid de sodiu etc. sau pentru determinarea durității apei

IV.1.3.1. Aplicație - Dozarea amoniacului

Conținutul aproximativ de amoniac dintr-o soluție se poate evalua determinându-se densitatea soluției de analizat și utilizând tabele care conțin date privind relația dintre densitatea soluțiilor de amoniac și concentrațiile corespunzătoare. Pentru determinări mai exacte se folosește titrarea cu soluție standard de acid clorhidric (Bold și Gaburici, 1985), când are loc reacția:

$$NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O$$

Reactivi și materiale necesare:

- soluție de analizat;
- soluție acid clorhidric cu titru cunoscut;
- soluție roșu de metil
- flacoane Erlenmeyer;
- balon cotat;
- biuretă;
- balon special din sticlă cu pereți subțiri cu gât capilar.

Mod de lucru

O cantitate din soluția de analizat se cântărește într-un balon de dimensiuni mici, din sticlă, cu gât lung și pereți subțiri, căruia i se cunoaște greutatea. Pentru aceasta, balonul se încălzește cu atenție deasupra flăcării unui bec de gaz și se introduce imediat cu vârful capilarei în soluția de analizat,

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

absorbindu-se o anumită cantitate. Se şterge vârful capilarei şi se sudează în flacăra becului de gaz. Se cântăreşte din nou balonaşul şi prin diferenţă se află cantitatea de soluţie de analizat luată în lucru. Într-un flacon Erlenmeyer se introduc100 ml apă distilată, apoi balonaşul cu probă care se sparge cu atenţie cu ajutorul unei baghete. Se agită soluţia pentru omogenizare, se decantează şi se trece cantitativ într-un balon cotat. După răcire, se completează până la semn cu apă distilată şi se omogenizează soluţia prin răsturnări repetate. Din soluţie se măsoară cu biureta 15-20 ml într-un flacon Erlenmeyer, se diluează la aproximativ 50 ml, se adaugă 2-3 picături soluţie roşu de metil şi se titrează cu soluţie de acid clorhidric de concentraţie cunoscută până la virajul culorii în portocaliu.

Cantitatea de amoniac din probă se calculează cu relaţia:

$$\%NH_3 = \frac{n_1 \, x \, T \, x \, 17 \, x \, V \, x \, 100}{36{,}458 \, x \, n \, x \, A}$$

în care:

A - cantitatea de probă de analizat (g);

V - volumulbalonului cotat (ml);

n – volumul soluţiei de analizat folosit pentru titrare;

n_1 – volumul soluţiei de acid clorhidric consumat la titrare (ml);

T - titrul soluţiei de acid clorhidric;

17 – echivalentul chimic al amoniacului;

36,458 – echivalentul chimic al acidului clorhidric.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IV.1.3.2. Aplicație - Determinarea durității apei

Duritatea unei ape este dată de totalitatea bicarbonaților de calciu și magneziu (carbonați acizi), care formează *duritatea temporară*, precum și de totalitatea sărurilor de calciu și magneziu ale acizilor minerali (cloruri, sulfați, azotați etc.), care formează *duritatea permanentă*. Suma durităților temporară și permanentă reprezintă *duritatea totală* a unei ape

Prin fierbere, duritatea temporară a apei dispare, deoarece bicarbonații de calciu și magneziu trec în carbonați greu solubili care se pot înlătura, dispărând astfel ca generatori de duritate:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 = MgCO_3 + CO_2 + H_2O$$

► *Determinarea durității temporare*

În principiu, metoda pentru determinarea durității temporare a apei presupune dozarea volumetrică a bicarbonaților de calciu și magneziu cu un acid tare. În cazul în care se utilizează acidul clordric au loc următoarele reacții chimice:

$$Ca(HCO_3)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Reactivi şi materiale necesare:

- apă de analizat;
- acid clorhidric 0,1N;
- metilorange, soluţie apoasă;
- flacoane Erlenmeyer;
- biuretă.

Mod de lucru

Un volum de 100 ml din apa de analizat, măsurat cu biureta, se titrează, la rece, în prezenţă de metilorange, cu acid clorhidric 0,1N până când culoarea indicatorului virează de la galben la portocaliu. Rezultatul determinării se poate exprima în grade franceze (g $CaCO_3$/100000 ml apă) sau în grade germane (g CaO/100000 ml apă).

• Calculul durităţii temporare în grade franceze

$CaCO_3 + 2HCl = CO_2 + CaCl_2 + H_2$

50,045 g $CaCO_3$.....36,461 g HCl

y g $CaCO_3$.....n x T_{HCl}

y = n x T_{HCl} x 50,045/36,461 g $CaCO_3$

dacă la 100 ml apă de analizat.....y g $CaCO_3$

la 100000 ml apă de analizat.....z g $CaCO_3$

z = 1000 *x* y grade franceze

• Calculul durităţii temporare în grade germane

$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$

28,039 g CaO.....36,461 g HCl

y' g CaO.....n x T_{HCl}

y' = n x T_{HCl} x 28,039/36,461 g CaO

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

dacă la 100 ml apă.....y' g CaO

la 100000 ml apă.....z' g $CaCO_3$

y' = 1 000 x X' grade germane

► Determinarea directă a durității totale (metoda Wartha-Pfeifer)

În principiu, metoda constă în precipitarea ionilor de calciu şi magneziu cu un volum cunoscut, în exces, de soluție titrată care conține hidroxid de sodiu şi carbonat de sodiu (leşie). Sărurile de calciu sunt precipitate de carbonatul de sodiu, iar cele de magneziu de hidroxidul de sodiu, după reacțiile:

$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2\ NaCl$

$MgCl_2 + 2NaOH = Mg(OH)_2 + 2NaCl$

Precipitatul rezultat se filtrează, iar excesul de leşie se titrează cu acid clorhidric 0,1N.

Prepararea şi titrarea soluției de hidroxid de sodiu şi carbonat de sodiu

Reactivi, materiale şi aparate necesare:

- carbonat de sodiu p.a.;
- hidroxid de sodiu p.a.;
- metilorange;
- flacoane Erlenmeyer ;
- biuretă;
- balanță analitică.

Mod de lucru

Se prepară o soluție decinormală (0,1N) de hidroxid de sodiu şi carbonat de sodiu (leşie), care trebuie să conțină, în echivalenți gram, de

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

aproximativ trei ori mai mult carbonat de sodiu (masa moleculară ≈ 106) decât hidroxid de sodiu (masa moleculară ≈ 40):

$$\frac{3 \; x \; 0{,}1 \; x \; 106}{4 \; x \; 2} = 3{,}97 \; g \; Na_2CO_3 \qquad \frac{1 \; x \; 0{,}1 \; x \; 40}{4 \; x \; 1} = 1 \; g \; NaOH$$

Aceste cantități se dizolvă în apă distilată și se aduce soluția la semn într-un balon cotat de 1000 ml. Titrarea leșiei se realizează cu acid clorhidric 0,1N în prezența indicatorului metilorange, când culoarea virează la echivalență de la galben la portocaliu-roz. Se va stabili în acest fel corespondența dintre 1 ml leșie și n ml acid clorhidric, respectiv oxid de calciu, știind că un echivalent gram acid clorhidric corespunde la un echivalent gram oxid de calciu.

Exemplu de calcul

Considerăm 20 ml leșie care s-au titrat cu 18 ml acid clorhidric cu T = 0,004025g/ml

20 ml leșie.....18 ml HCl

1 ml leșie.....x

x = 0,9 ml HCl

1ml leșie.....0,9 *x* 0,004025 = 0,003623g HCl

36,461 g HCl.....28,039 g CaO

0,003623 g HCl.....x_1 g CaO

x_1 = 0,002786 g CaO/ml leșie

► *Determinarea durității totale*

BCU IAȘI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

100 ml apă de analizat se neutralizează (se poate folosi proba în care s-a determinat duritatea temporară) şi se tratează cu un exces de leşie (în jur de 30 ml). După fierberea probei timp de câteva minute, se constată precipitarea carbonatului de calciu şi a hidroxidului de magneziu. După răcire, se transferă cantitativ suspensia într-un balon cotat de 250 ml care se aduce la semn cu apă distilată şi se agită bine. Suspensia astfel rezultată se filtrează. Din filtrat se măsoară un volum de 50 ml, în care se titrează excesul de leşie cu acid clorhidric 0,1N, în prezenţa indicatorului metilorange. După apariţia virajului culorii se fierbe soluţia timp de 2-3 minute şi după răcire se continuă titrarea până la punctul de echivalenţă.

Pentru *calculul rezultatelor*, vom relua exemplul de mai sus. Presupunând că titrând excesul de leşie din balonul cotat de 250 ml am folosit 3 ml acid clorhidric 0,1N cu T = 0,004025 g/ml:

1 ml leşie.....0,9 ml HCl

x ml leşie.....3 ml HCl

x = 3,33 ml leşie în exces

În total, în balonul de 250 ml, avem 5 *x* 3,33 = 16,65 ml leşie în exces. Ştiind că iniţial s-au introdus 30 ml leşie rezultă că au reacţionat cu sărurile de calciu şi magneziu 30-16,5=13,35 ml leşie.

1 ml leşie.....0,002804 g CaO

13,35 ml leşie.....y g CaO

y = 0,03743 g CaO/100 ml apă

Rezultatele analizelor arată că apa prezintă o duritate de 37,43 grade germane.

Apele pot fi de mai multe tipuri în raport cu duritatea totală exprimată în grade germane (tabelul X).

BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabel X. Clasificarea apelor în funcție de duritatea totală (Jurcă și colab., 1984)

Nr. crt.	Tipuri de ape	Duritate totală [grade germane]
1	Foarte moi	0 – 4
2	Moi	4 – 8
3	Mijlocii	8 – 12
4	Relativ dure	12 – 18
5	Dure	18 – 30
6	Foarte dure	peste 30

IV.2. Volumetria prin reacții redox

Titrarea redox este un tip de titrare care se bazează pe reacția de oxidoreducere dintre analit și titrant.

Reacțiile de oxidoreducere sunt reacții în care are loc modificarea numărului de oxidare al unuia sau mai multor componenți participanți la reacție prin transfer de electroni.

Oxidarea este procesul prin care o particulă (atom, ion, moleculă) cedează electroni, mărindu-și numărul de oxidare. Dacă notăm cu R (reactant reducător) specia chimică care pierde electroni, adică se oxidează, putem reprezenta procesul de oxidare prin reacția generală:

$$R^{m+} - ne^- \longrightarrow R^{(m+n)+}$$

Reducerea este procesul prin care un atom sau ion acceptă electroni, caz în care are loc scăderea numărului de oxidare. Dacă notăm cu O (reactant oxidant) specia chimică care câștigă electroni, adică se reduce, putem reprezenta procesul de reducere prin reacția generală:

$$O^{p+} + ne^- \longrightarrow O^{(p-n)+}$$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În procesele de oxidoreducere (redox), reacțiile de oxidare și reducere au loc concomitent. Atomii, moleculele sau ionii care în reacțiile redox acceptă electroni se numesc *agenți oxidanți*, iar cei care cedează electroni se numesc *agenți reducători.*

Numărul de electroni acceptați de oxidant este egal cu numărul de electroni cedați de reducător.

Titrările care se bazează pe reacții redox au o importanță practică deosebită, deoarece au aplicabilitate în diverse domenii (industria alimentară, industria cosmetică, industria farmaceutică etc.).

Ca și în cazul titrărilor acido-bazice, scopul titrărilor redox este stabilirea punctului de echivalență operație care se efectuează prin diferite metode:

- potențiometrică - utilizează un aparat numit potențiometru, dotat cu un electrod specific;

- cu auto-indicatori (reactivi redox intens colorați) – produșii de reacție tebuie să fie incolori, deoarece excesul din reactivul colorat trebuie să poată fi ușor identificat vizual;

- cu amidon – indicator utilizat numai în cazul reacțiilor în care este implicat iodul, care formează cu amidonul un complex intens colorat;

- cu indicatori redox (diferiți de indicatorii acido-bazici) – indicatori care își schimbă culoarea în funcție de mediul de reacție, care poate fi oxidant sau reducător (tabelul XI).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabel XI. Indicatori de culoare folosiți în titrimetria redox

Indicator	Culoare indicator		Soluție	E^0 (V)
	formă redusă	formă oxidată		
Nitroferoină	roșu	albastru deschis	1M H_2SO_4	1,25
Feroină	roșu	albastru deschis	1M H_2SO_4	1,06
Acid difenil-amin-sulfonic	Incolor	purpuriu	acid diluat	0,84
Difenilamină	incolor	violet	1M H_2SO_4	0,76
Albastru de metilen	albstru	incolor	apoasă	0,53*
Indigocarmin	incolor	albstru	apoasă	0,29*
Roșu neutral	incolor	roșu	apoasă	0,24*

* Indicatori redox dependenți de pH; valorile înscrise sunt la pH = 0.

După agentul de oxidare utilizat, procesele de titrare redox sunt: permanganometria, dicrometria, cerimetria, iodometria, bromatometria etc. (tabelul XII).

Tabel XII. Substanțe cu rol oxidant utilizate drept standarde

Reactivi	Produs de reducere	Potențial redox [V]	Substanțe standard	Indicator	Stabilitate
$KMnO_4$	Mn^{2+}	1,51	$H_2C_2O_4$	anion permanganat	moderată
$K_2Cr_2O_7$	Cr^{3+}	1,36	$K_2Cr_2O_7$	acid difenil-aminosulfonic	foarte bună
$Ce(NO_3)_4 \cdot 2NH_4NO_3$ $Ce(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4$ $Ce(OH)_4$ $Ce(HSO_4)_4$	Ce^{3+}	1,44	$H_2C_2O_4$	feroină difenilamină	foarte bună
I_2	I^-	0,536	$Na_2S_2O_4$	amidon	redusă
$KBrO_3$	Br^-	1,44	$KBrO_3$	α-naftoflavonă	foarte bună

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Soluțiile ale căror stabilități sunt moderate trebuie standardizate periodic, iar cele care prezintă instabilitate trebuie standardizate frecvent.

IV.2.1. Permanganometria

Soluțiile apoase de permanganat de potasiu sunt agenți oxidanți puternici în mediu acid, permanganatul de potasiu având în aceste condiții un potențial redox de 1,51V (potențialul redox reprezintă o măsură a tendinței unei specii chimice de a accepta electroni, adică de a se reduce). Ionii permanganat reacționează rapid şi complet, soluția modificându-şi culoarea la punctul de echivalență. Datorită acestei comportări, permanganatul de potasiu poate să funcționeze ca autoindicator de titrare.

Procedeul de titrare care utilizează permanganatul de potasiu este denumit *permanganatometrie.*

Soluția de permanganat de potasiu este stabilă la temperatura camerei, dar cantități mici de impurități, din apa distilată, de exemplu, conduc la reducerea lui şi formarea de dioxid de mangan, care funcționează drept catalizator al reacției de *autodescompunere catalitică* a permanganatului de potasiu, cu formarea unor cantități suplimentare de dioxid de mangan. Acestea sunt motive pentru care permanganatul de potasiu nu poate fi considerat o substanță standard primară, necesitând, în consecință, standardizare. Pentru a stabiliza o soluție de permanganat de potasiu, este absolut necesar ca dioxidul de mangan să fie eliminat. Eliminarea dioxidului de mangan se realizează prin fierbere, după care soluția stabilizată se va standardiza cu ajutorul unei substanțe etalon.

BCU MAIN CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IV.2.1.1. Prepararea şi caracterizarea unei soluţii de permanganat de potasiu 0,1N

În funcţie de pH-ul soluţiei, ionul permanganat poate accepta cinci electroni (mediu puternic acid, reacţia 1), trei electroni (mediu slab acid, neutru sau slab alcalin, reacţia 2) sau un electron (mediu puternic alcalin, reacţia 3).

(1) $MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

(2) $MnO_4^- + 3e^- + 4H^+ \longrightarrow MnO_2\,(s) + 2H_2O$

(3) $MnO_4^- + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-} + 4H_2O$

Puterea oxidantă a permanganatului de potasiu diminuează odată cu creşterea pH-ului soluţiei.

În mediu puternic acid ,anionul permanganat (MnO_4^-), în care manganul este heptavalent, acceptă cinci electroni, trecând în mangan divalent. În acest caz, echivalentul gram al permanganatului de potasiu este:

158,04/5=31,608 g

Reactivi, materiale şi aparate necesare:

- acid oxalic p.a.;
- acid sulfuric diluat (1:1);
- permanganat de potasiu p.a.;
- sticlă de ceas;
- balon cotat de 1000 ml;
- pisetă;
- flacoane Erlenmeyer;
- biuretă ;
- balanţă tehnică;
- balanţă analitică.

BCU "MIHAI EMINESCU" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mod de lucru

Se cântăresc la balanța tehnică aproximativ 3,2 g permanganat de potasiu. Substanța se introduce într-un balon cotat de 1000 ml, se dizolvă în apă distilată, după care soluția se aduce la semn, se omogenizează și se păstrează la întuneric timp de două-trei zile pentru stabilizare. În acest interval de timp, impuritățile organice sau alte substanțe cu proprietăți reducătoare se oxidează. Procesul de stabilizare a soluției de permanganat de potasiu poate fi realizat și prin fierbere. În ambele situații, înainte de utilizare, soluția se filtrează pentru îndepărtarea dioxidului de mangan format.

Soluția se păstrează la întuneric (lumina catalizează descompunerea permanganatului de potasiu) în flacoane bine etanșate. Dacă, în timp, se constată apariția unui precipitat de dioxid de mangan, acesta trebuie îndepărtat prin filtrare, soluția rezultată necesitând o nouă standardizare.

• *Stabilirea titrului soluției de permanganat de potasiu 0,1N*

Se cântăresc la balanța analitică 0,05-0,1 g acid oxalic. Substanța se transferă cu ajutorul pisetei cu apă distilată într-un flacon Erlenmezer. Se agită soluția până la solubilizarea completă a acidului oxalic, se adaugă 10 ml acid sulfuric diluat 1:1 (v/v) și se încălzește conținutul flaconului la temperatura de 70-80°C, pentru accelerarea procesului de oxidare. Soluția se titrează cu permanganat de potasiu aproximativ 0,1N (care îndeplinește și rol de indicator de titrare), până la obținerea unei colorații roz-pal persistente. Agitarea trebuie să fie intensă la începutul titrării, iar pe măsură ce ionii Mn^{+7} sunt reduși la Mn^{+2}, intensitatea se poate reduce. Dacă soluția din paharul de titrare nu este suficient de acidă, pe parcursul titrării se formează un precipitat de dioxid de

BCU "SPIRU HARET" UNIVERSITY LIBRARY

mangan care trebuie dizolvat. În acest scop, se mai adaugă acid sulfuric diluat, până la dizolvarea completă a precipitatului. La titrare are loc reacția:

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 10CO_2$$

$C_2O_4^{2-} - 2e^- \longrightarrow 2CO_2 /5$ (pierde electroni, se oxidează)

$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \longrightarrow Mn_2^+ + 4H_2O /2$ (acceptă electroni, se reduce)

Echivalentul gram al acidului oxalic ($H_2C_2O_4 \times 2H_2O$) este raportul dintre masa sa moleculară şi numărul de electroni cedați în reacția de oxidoreducere:

126,07/2 = 63,035 g

Dacă notăm cu V_{KMnO4} - volumul soluției de permanganat de potasiu aproximativ 0,1N folosit la titrare, a - cantitatea de acid oxalic cântărită, T_r - titrul real al soluției de permanganat de potasiu, atunci titrul soluției de permanganat de potasiu se calculează pe baza următorului raționament:

63,035 g $C_2O_4H_2$ reacționează cu.....31,608 g $KMnO_4$

a g $H_2C_2O_4$ reacționează cu.....x g $KMnO_4$

x = a x 31,608/63,035 g

V_{KMnO4}.ml.....a x 31,608/63,035 g $KMnO_4$

1 ml.....T_r

T_r = a x 31,608/63,035 x V_{KMnO4} [g/ml]

Practic, se efectuează trei determinări, se calculează titrul pentru fiecare determinare în parte şi apoi titrul mediu. După determinarea valorii titrului mediu, se poate calcula factorul soluției de permanganat de potasiu, care este raportul dintre titrul real şi titrul teoretic. Utilizând valoarea titrului mediu (T_m), se poate calcula, de asemenea, normalitatea soluției de permanganat de potasiu după formula:

$$N = T_m \times 1000/E_{KMnO4}$$

IV.2.1.1.1. Aplicație - Dozarea permanganometrică a cationului feros

Cationii feroşi (Fe^{2+}) pot fi dozați prin titrare cu o soluție de permanganat de potasiu cu titru cunoscut, în mediu de acid sulfuric. Are loc următoarea reacție de oxidoreducere:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$2Fe^{2+} - 2e^- \longrightarrow 2Fe^{3+} /5$$

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O /2$$

Reactivi, materiale şi aparate necesare:

- probă de analizat (sulfat feros sau o altă sare de Fe^{2+});
- acid sulfuric 20%;
- acid fosforic 90%;
- soluție titrată de permanganat de potasiu 0,1N
- flacoane Erlenmeyer;
- biuretă;
- balanță analitică.

Mod de lucru

Într-un flacon Erlenmeyer se introduce cantitativ proba de analizat cântărită exact la balanța analitică (0,15 - 0,2 g) şi se dizolvă în 80 – 100 ml apă distilată. Soluția rezultată se acidulează cu 15 ml acid sulfuric 20%. Se adaugă, în continuare, 5 ml acid fosforic 90% (are rolul de a complexa cationii Fe^{3+}, colorați în galben, formând complecşi incolori, care nu împiedică observarea virajului) şi se agită bine soluția pentru omogenizare. Titrarea se realizează cu soluție de permanganat de potasiu 0,1N, sub agitare puternică,

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

până la punctul de echivalență când soluția se colorează în roz-pal. Echivalentul gram al fierului în această reacție este 55,85 g.

Notând cu V volumul de soluție de permanganat de potasiu utilizat la titrare, cu V_1 volumul soluției de analizat şi cu F factorul soluției de permanganat de potasiu, se face următorul raționament pentru calculul cantității de fier din proba de analizat:

31,608 g $KMnO_4$.....55,85 g Fe^{2+}

V *x* T_{KMnO4}.....x g Fe^{2+}

X g Fe^{2+} se află în V_1 ml luați pentru analiză

$$x = \frac{V \, x \, T \, x \, 55{,}85}{31{,}608}$$

V_1 ml soluție de analizat.....x g Fe^{2+}

100 ml.....y g Fe^{2+}

$$y = \frac{V \, x \, T \, x \, 55{,}85 \, x \, 100}{V_1 \, x \, 31{,}608}$$

Concentrația fierului se poate exprima şi în g Fe^{2+} raportate la 100 g substanță de analizat, când aceasta este în stare solidă.

IV.2.2. Dicromatometria

Dicromatul de potasiu este un agent oxidant mai slab decât permanganatul de potasiu, potențialul său reducător standard fiind de 1,36V (tabelul XII). Comparativ cu permanganatul de potasiu, prezintă avantajul că este un standard primar care, nefiind redus de acidul clorhidric în condiții normale de temperatură, poate fi utilizat la determinarea fierului din minereuri.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Procedeul de titrare care utilizează dicromatul de potasiu este denumit dicromatometrie. Capacitatea oxidantă a dicromatului de potasiu este datorată anionului dicromat, care acceptă şase electroni, trecând în crom trivalent:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

IV.2.2.1. Prepararea şi caracterizarea unei soluţii de dicromat de potasiu 0,1N

Dicromatul de potasiu este o substanţă etalon şi de aceea poate fi utilizat pentru prepararea unor soluţii de concentraţii exacte. Pentru aceasta, se cântăreşte, la balanţa analitică, cantitatea necesară, se transferă atent în flacon cotat, se dizolvă într-o anumită cantitate de apă distilată, după care se completează până la semn şi se omogenizează soluţia obţinută.

În cazul în care soluţia este de concentraţie aproximativă, se impune caracterizarea sa. Standardizarea unei soluţii de dicromat de potasiu se poate realiza cu sulfat de fier şi amoniu (sare Mohr) (Bold şi Gaburici, 1985) sau iodură de potasiu.

În mediu puternic acid, dicromatul de potasiu oxidează fierul divalent din sulfatul de fier şi amoniu la fier trivalent, după reacţia:

$$6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7\,H_2O$$

$$Fe^{2+} - e^- \rightleftharpoons Fe^{3+} /x6$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Reactivi, materiale şi aparate necesare:

- dicromat de potasiu p.a.;
- sulfat de fier şi amoniu p.a.;
- acid sulfuric 2N;
- acid fosforic 85%;
- difenilamină;
- sticlă de ceas;
- balon cotat de 1000 ml;
- pisetă;
- flacoane Erlenmeyer;
- biuretă ;
- balanţă tehnică;
- balanţă analitică.

Mod de lucru

Se cântăresc la balanţa tehnică aproximativ 4,9 g dicromat de potasiu. Substanţa se introduce într-un balon cotat de 1000 ml, se dizolvă în apă distilată, după care se aduce la semn şi se omogenizează.

• *Stabilirea titrului soluţiei de dicromat de potasiu aproximativ 0,1N*

Se cântăresc la balanţa analitică 0,4 – 1 g sulfat de fier şi amoniu. Substanţa se transferă cu ajutorul pisetei cu apă distilată într-un flacon Erlenmeyer. Se agită soluţia până la solubilizarea completă a sulfatului de fier şi amoniu, se adaugă 25 ml acid sulfuric 2N şi 5 ml acid fosforic concentrat (85%), pentru complexarea cationilor ferici. Soluţia se titrează cu dicromat de potasiu aproximativ 0,1N, în prezenţa indicatorilor difenilamină sau acid difenilaminosulfonic, până la apariţia unei colorații albastre, respectiv violet persistente.

Echivalentul gram al dicromatului de potasiu este raportul dintre masa sa moleculară şi numărul de electroni acceptaţi în reacţia de oxidoreducere:

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

294,185/6 = 49,03 g

Echivalentul gram al sulfatului de fier şi amoniu participant la reacţia de oxidoreducere este:

392,14/1 = 392,14 g

Dacă notăm cu V - volumul soluţiei de dicromat de potasiu aproximativ 0,1N folosit la titrare, a - cantitatea de sulfat de fier şi amoniu folosită şi cu T_r – titrul real al soluţiei de dicromat de potasiu, atunci titrul soluţiei de dicromat de potasiu se calculează pe baza următorului raţionament:

392,14 g $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ x $6H_2O$ reacţionează cu.....49,03 g $K_2Cr_2O_7$

a g $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ x $6H_2O$ reacţionează cu.....x g $K_2Cr_2O_7$

x = a *x* 49,03/392,14 g

V ml $K_2Cr_2O_7$.....a *x* 49,03/392,14g $K_2Cr_2O_7$

1 ml $K_2Cr_2O_7$.....T_r

T_r = a x 49,03/392,14xV g/ml

Practic se efectuează trei determinări, se calculează titrul pentru fiecare determinare în parte şi apoi titrul mediu. După determinarea valorii titrului mediu, se poate calcula factorul soluţiei de dicromat de potasiu, care este raportul dintre titrul real şi titrul teoretic. Utilizând valoarea titrului mediu, se poate calcula, de asemenea, normalitatea soluţiei de dicromat de potasiu.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IV.2.2.1.1. Aplicație - Dozarea fierului feric

În principiu, metoda de determinare a fierului feric constă în reducerea ionilor ferici la ioni feroşi cu o soluție de clorură stanoasă:

$$FeCl_3 + SnCl_2 \rightleftharpoons 2FeCl_2 + SnCl_4$$

Excesul de clorură stanoasă este oxidat cu câteva picături de soluție de clorură mercurică:

$$SnCl_2 + 2HgCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2$$

Clorura mercuroasă precipită, iar soluția rezultată este titrată cu soluție standard de dicromat de potasiu, în vederea estimării ionilor ferici.

Reactivi, materiale şi aparate necesare:

- probă de analizat (sare de Fe^{3+});
- acid clorhidric concentrat;
- acid fosforic 90%;
- soluție de clorură de staniu;
- soluție de clorură mercurică;
- soluție standard de dicromat de potasiu;
- indicator sare de sodiu a acidului p-difenilaminosulfonic (pentru a prepara o soluție 0,01N se dizolvă 0,28g indicator în apă distilată şi se aduce la semn într-un flacon cotat de 100ml);
- flacoane Erlenmeyer;
- biuretă;
- balanță analitică.

Mod de lucru

Într-un flacon Erlenmeyer se pipetează 20 ml soluție care conține cationi ferici. Peste această soluție se adaugă 5 ml acid clorhidric concentrat şi soluție de clorură de staniu, cu picătura până la dispariția colorației (se evită excesul de clorură de staniu). După răcire, în soluția rezultată se introduce

BCU IASI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

soluție de clorură mercurică, în cantități mici, până la apariția unui precipitat cu aspect mătăsos, de culoare albă (apariția unui precipitat de culoare gri dovedește un proces de reducere condus incorect, motiv pentru care experimentul trebuie reluat). În continuare, se diluează soluția rezultată cu apă distilată până în jur de 100 ml după care se adaugă 5 ml acid sulfuric concentrat, 2 ml acid fosforic și 4-5 picături indicator (sarea de sodiu a acidului p-difenilaminosulfonic). Titrarea cu dicromat de potasiu se conduce până la apariția colorației violet, persistentă. Titrarea se repetă de trei ori, pentru confirmarea rezultatelor.

Calculul rezultatelor se face utilizând relația:

$$\frac{M_1V_1}{n_1} = \frac{M_2V_2}{n_2}$$

În care:

M_1 - molaritatea dicromatului de potasiu;

V_1 - volumul de dicromat de potasiu;

n_1 - echivalența molară a dicromatului de potasiu (6) ;

M_2 – molaritatea fierului feric;

V_2 – volumul soluției de fier feric (20ml) ;

n_2 - echivalența molară a Fe^{3+}(1).

Rezultă că:

$$\mathbf{M_2} = \frac{M_1V_1n_2}{V_2}$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IV.2.2.1.2. Aplicație - Dozarea alcoolului etilic

Metoda constă, în principiu, în oxidarea alcoolului etilic sub acțiunea dicromatului de potasiu, în mediu acid, până la acid acetic, după următoarele reacții (Bold și Gaburici, 1985):

$$3C_2H_5OH + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 = 3CH_3COOH + 2Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$$

Sistemul redox implicat este:

$$C_2H_5OH + H_2O - 4e^- \rightleftharpoons CH_3COOH + 4H^+ \quad / \times 6$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O \quad / \times 4$$

Din cauză că viteza reacției de oxidare este mică, se recurge la dozarea indirectă a alcoolului etilic. Pentru aceasta, se introduce în proba de analizat un exces de soluție caracterizată de dicromat de potasiu. Excesul de dicromat de potasiu se evaluează prin titrare cu o soluție standard de sulfat dublu de fier și amoniu. Are loc următoarea recție chimică:

$$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

Reactivi, materiale și aparate necesare:

- probă de analizat care să conțină în jur de 10 mg etanol;
- soluție caracterizată de dicromat de potasiu;
- soluție caracterizată de sulfat dublu de fier și amoniu;
- acid sulfuric concentrat;
- acid fosforic 85%;
- indicator difenilamină sau acid difenilaminosulfonic;
- flacoane Erlenmeyer;
- biuretă;

Mod de lucru

Într-un flacon Erlenmeyer se introduc 20 – 25 ml soluție caracterizată de dicromat de potasiu, 10 ml acid sulfuric concentrat și proba de analizat. Se omogenizează conținutul flaconului și se menține în repaus timp de 15 minute. În continuare, se diluează amestecul cu apă distilată până la un volum de aproximativ 120 – 130 ml și se adaugă 20 ml acid fosforic 85%.

Excesul de dicromat de potasiu din soluție se titrează cu o soluție de concentrație cunoscută de sulfat dublu de fier și amoniu (sare Mohr) în prezență de difenilamină sau acid difenilaminosulfonic, pînă la virajul culorii în albastru sau respectiv violet persistente.

Cantitatea de alcool etilic se calculează cu următoarea formulă:

$$\mathbf{C_2H_5OH\ [g/l]} = \left(\frac{n_1 T_1}{49{,}034} - \frac{n_2 T_2}{392{,}29} \right) x \frac{11{,}512}{n} x\, 1000$$

în care:

n_1, n_2 – volumele de soluție de dicromat de potasiu, respectiv sulfat dublu de fier și amoniu folosite la titrare, ml;

T_1, T_2 – titrurile soluțiilor de dicromat de potasiu, respectiv sulfat dublu de fier și amoniu, g/ml;

n – volumul de soluție de analizat luat în lucru, ml.

49,034 – echivalentul chimic al dicromatului de potasiu;

392,29 – echivalentul chimic al sulfatului dublu de fier și amoniu.

IV.2.3. Cerimetria

Cerimetria este o metodă volumetrică de analiză chimică în care este utilizat ionul ceric, un agent oxidant puternic. Soluția utilizată în cerimetrie

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

poate fi preparată din diferite săruri ale ceriului tetravalent, dar se preferă sulfatul de ceriu. Indicatorul utilizat în această metodă este 1,10-fenantrolină feroasă (feroină), compus organic heterociclic, a cărui modificare de culoare indică punctul de echivalență.

Caracterizarea soluției de Ce^{4+} se realizează cu o soluție de sulfat dublu de fier și amoniu 0,01N.

IV.2.3.1. Prepararea soluției standard de sulfat dublu de fier și amoniu 0,01N

Reactivi, material și aparate necesare:e:

- sulfat dublu de fier și amoniu p.a.;
- acid sulfuric concentrat;
- flacon cotat de 1000 ml;
- balanță analitică.

Mod de lucru

Se cîntăresc la balanța analitică, cu acuratețe, în jur de 3,9 g sulfat dublu de fier și amoniu [$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ x $6H_2O$], care se transferă cantitativ într-un balon cotat de 1000 ml, se dizolvă în acid sulfuric 1N și se completează la semn.

$$Normalitatea\ Fe^{2+} = \frac{x}{392,14} \cdot 10$$

în care:

x – greutatea sulfatului dublu de fier și amoniu;

392,14 – echivalentul gram al sulfatului dublu de fier și amoniu.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IV.2.3.2. Prepararea soluției aproximativ 0,01N de sulfat de ceriu

Reactivi, materiale și aparate necesare:

- sulfat de ceriu;
- acid sulfuric 0,1N;
- soluție sulfat dublu de fier și amoniu 0,1N;
- 1,10-fenantrolină feroasă (feroină);
- balon cotat de 100ml;
- biuretă;
- balanță analitică.

Mod de lucru

Se cântărește la balanța analitică o cantitate în jur de 3,3 g sulfat de ceriu, se introduce într-un balon cotat de 1000 ml, se dizolvă în acid sulfuric 1N și se aduce la semn.

Pentru determinarea concentrației soluției obținute, într-un flacon Erlenmeyer se introduc 20 ml soluție de sulfat dublu de fier și amoniu, 10 ml acid sulfuric 0,1N (titrarea se realizează în mediu puternic acid pentru a se evita hidroliza sulfatului de ceriu) și 2-3 picături feroină. Amestecul se titrează cu soluție de sulfat de ceriu aproximativ 0,01N, până la modificarea culorii. Operația de titrare se repetă de trei ori pentru confirmarea rezultatului.

Normalitatea soluției de sulfat de ceriu (M_2) se calculează cu formula:

$$N_2 = \frac{N_1 V_1}{V_2}$$

în care:

N_1 – normalitatea soluției de sulfat dublu de fier și amoniu;

V_1 – volumul soluției de sulfat dublu de fier și amoniu (20 ml);

V_2 – volumul soluției de sulfat de ceriu utilizat la titrare.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru estimarea concentrației cationilor Fe^{2+} într-o soluție oarecare, se repetă titrarea de mai sus, în condițiile în care în această situație concentrația cationilor Ce^{4+} este cunoscută, iar a cationilor Fe^{2+} necunoscută. Molaritatea ionilor Fe^{2+} este:

$$N_1 = \frac{N_2 V_2}{V_1}$$

Acest procedeu are aplicații în dozarea ionului feros cu soluții de sulfat de ceriu sau sulfat dublu de ceriu şi amoniu. Reacția după care se desfățoară dozarea este:

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{2+} + Fe^{3+}$$

IV.2.4. Iodometria

Iodometria este o metodă de analiză chimică volumetrică. Reacțiile anionului iodură cu unii oxidanți, fiind cantitative, sunt utilizate în iodometrie pentru dozarea în mod direct a iodului liber, sau indirect pentru dozarea substanțelor care pun în libertate iod din ioduri.

Atunci când ionul iodură este în exces într-un mediu de reacție, se formează iod într-o cantitate echivalentă cu agentul oxidant utilizat. Iodul format poate fi titrat cu un agent reducător, stabilindu-se astfel cantitatea de agent reducător existentă inițial. Dacă pentru ionul iodură nu există un sistem eficient de detecție, pentru iod se foloseşte indicatorul amidon, cu ajutorul căruia se pot detecta cantități foarte mici de iod.

Dozările iodometrice au la bază acțiunea oxidantă a iodului elementar care funcționează conform reacției:

$$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$$

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Solubilitatea iodului în apă este mică, motiv pentru care se lucrează în soluții de iodură de potasiu. Prin dizolvarea iodului în soluții de iodură de potasiu, rezultă triiodura de potasiu, care este instabilă.

$$KI + I_2 \rightleftharpoons K[I_3]$$

În soluții de ioduri unde există anionul triiodură, reacția redox este:

$$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$$

IV.2.4.1. Prepararea şi caracterizarea unei soluții de tiosulfat de sodiu 0,1N

Reactivi, materiale şi aparate necesare:

- tiosulfat de sodiu p.a.;
- iodură de potasiu p.a.;
- bicromat de potasiu 0,1N;
- iodură de potasiu 20%;
- soluție iod 0,1N;
- acid clorhidric 4N;
- soluție de amidon 1%;
- balon cotat 100 ml;
- flacoane iodometrice;
- biuretă;
- balanță tehnică;
- balanță analitică.

Mod de lucru

Se cântăresc, la balanța tehnică, 25 g tiosulfat de sodiu ($Na_2S_2O_3x5H_2O$) (echivalentul gram al tiosulfatului de sodiu este egal cu masa sa moleculară, în grame, iar echivalentul gram al iodului este egal cu masa sa atomică, în grame) care se dizolvă în 1000 ml apă distilată fiartă şi răcită,

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pentru eliminarea dioxidului de carbon şi oxigenului care ar putea descompune tiosulfatul de sodiu conform reacţiilor:

$$Na_2S_2O_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + NaHSO_3 + S$$

$$Na_2S_2O_3 + O_2 = Na_2SO_4 + S$$

Soluţia de tiosulfat de sodiu preparată se lasă timp de 8 zile pentru stabilizare, după care se filtrează sulful depus. Titrul se determină cu o soluţie titrată de iod sau cu alte soluţii titrate de agenţi oxidanţi.

Stabilirea titrului tiosulfatului de sodiu cu iod se bazează pe următoarele reacţii:

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

$$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$$

$$2S_2O_3^{2-} - 2e^- \rightleftharpoons S_4O_6^{2-}$$

Deoarece viteza de oxidare a iodurii de potasiu este mică, titrarea iodului eliberat din iodură în urma reacţiei cu tiosulfatul de sodiu trebuie efectuată după 10-15 minute de la amestecarea reactanţilor. Pentru a se evita pierderile de iod prin volatilizare, determinarea se efectuează în flacoane închise cu dopuri rodate numite flacoane iodometrice. Titrarea presupune două etape: în prima etapă soluţia de tiosulfat de sodiu se titrează până la obţinerea unei colorații galben-deschis, moment în care se adaugă în flacon câteva picături de soluţie de amidon; în a doua etapă se continuă titrarea până la dispariţia completă a culorii albastre apărute la adăugarea soluţiei de amidon.

Mod de lucru

Într-un flacon iodometric se introduc 10-15 ml soluţie de iod 0,1N (măsuraţi exact cu biureta), se adaugă apă distilată până la 100 ml şi se titrează

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

cu soluție de tiosulfat de sodiu până la culoarea galben-pai. Se adaugă 3-4 picături soluție de amidon și se continuă titrarea până la dispariția culorii albastre. Se notează volumul total de tiosulfat de sodiu utilizat. Calculul titrului soluției de tiosulfat se face după următorul raționament:

126,92 g iod.....248,19 g tiosulfat de sodiu

$n \; x \; T_{iod}$.....m $x \; T_{tiosulfat}$

$\mathbf{T_{tiosulfat} = 248,19 \; x \; n \; x \; T_{iod} / 126,92 \; x \; m}$

în care:

n - numărul de ml soluție iod;

m - numărul de ml soluție tiosulfat de sodiu.

Determinarea titrului soluției de tiosulfati de sodiu cu ajutorul dicromatului de potasiu, în mediu acid, se bazează pe următoarea reacție:

$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 14HCl = 2CrCl_3 + 3i_2 + 8KCl + 7H_2O$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$2I^- - 2e^- \rightleftharpoons I_2 \quad \times 3$$

Mod de lucru

Într-un flacon iodometric, se introduc 10 ml soluție de dicromat de potasiu 0,1N (concentrație cunoscută) exact măsurați, 10 ml iodură de potasiu 20% și 10 ml acid clorhidric 4N. Se etanșează flaconul iodometric cu dop rodat și se menține la întuneric timp de 10-15 minute. Se spală cu atenție dopul și pereții interiori ai flaconului iodometric cu apă distilată (care se culege în flacon), se diluează apoi cu apă distilată și se titrează cu soluție de tiosulfat de sodiu până la culoarea galben deschis. În continuare, se adaugă câteva picături

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de soluție de amidon 1% și se continuă titrarea până la dispariția culorii albastre. Titrul soluției de tiosulfat de sodiu este dat de relația:

$$T_{tiosulfat} = nNE_{tiosulfat}/1000V$$

în care:

n - volumul soluției de bicromat de potasiu, ml;

N - normalitatea soluției de bicromat de potasiu;

$E_{tiosulfat}$ - echivalentul gram al tiosulfatului de sodiu;

V - volumul de soluție de tiosulfat de sodiu, ml.

IV.2.4.1. Aplicație - Dozarea iodometrică a apei oxigenate

În principiu, anionii iodură (I^-), în mediu acid, cedând electroni apei oxigenate, sunt oxidați la iod molecular, în timp ce moleculele de apă oxigenată sunt reduse la apă:

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightleftharpoons I_2 + 2H_2O$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$$

Iodul rezultat din reacție se titrează cu tiosulfat de sodiu.

Reactivi, materiale și aparate necesare:

- apă oxigenată 30%;
- iodură de potasiu 15%;
- soluție acid sulfuric 2N;
- soluție molibdat de amoniu 1M;
- soluție tiosulfat de sodiu cu titru cunoscut;
- balon cotat de 100 ml;
- flacoane Erlenmeyer;
- biuretă;
- balanță tehnică.

BCU "VASILE ALECSANDRI" UNIVERSITY LIBRARY

Mod de lucru

Într-un balon cotat de 100 ml se introduc 5 ml soluție apă oxigenată 30% şi se completează cu apă distilată până la semn. Din soluția astfel preparată, în flacoane Erlenmeyer diferite, se introduc câte 2 ml, 3 ml, 4 ml şi respectiv 5 ml, se acidulează cu cîte 5-10 ml acid sulfuric 2N şi se adaugă câte 10 ml soluție iodură de potasiu 15%. După 5-10 minute, iodul rezultat se titrează cu soluție de tiosulfat de sodiu de concentrație cunoscută până la culoarea galben deschis, se adaugă câteva picături de soluție de amidon 1% şi se continuă titrarea până la dispariția culorii albastre. Viteza de reacție poate fi mărită prin adăugarea a 2-3 picături de molibdat de amoniu 1M care are rol de catalizator. Reacțiile care au loc sunt:

$H_2O_2 + 2KI + H_2SO_4 = 2H_2O + K_2SO_4 + I_2$

$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$

Presupunând că la titrare s-au utilizat n ml soluție tiosulfat de sodiu cu titrul stabilit, pentru a calcula concentrația apei oxigenate în proba de analizat se face următorul raționament:

1 ml soluție tiosulfat.....$T_{tiosulfat}$

n ml soluție tiosulfat.....y g iod

$y = n \, x \, T_{tiosulfat}$

126,92 g iod.....17,008 g H_2O_2

y g iod.....z

$z = y \, x \, 17{,}008/126{,}92$ g H_2O_2

V ml.....z g H_2O_2

100 ml.....w

w [g H_2O_2%] = 100 *x* z/V

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Metoda de dozare iodometrică a apei oxigenate poate fi utilizată pentru determinarea activităților unor enzime din clasa oxidoreductaze.

IV.3. Volumetria prin reacții de precipitare

Reacțiile de precipitare sunt reacții chimice care au loc între ioni solubili din soluții diferite, produsul de reacție fiind un compus chimic insolubil care se numește precipitat. În general, acest tip de reacții, datorate unor forțe de atracție care se manifestă între anumiți ioni (tabelul XIII), implică compuși ionici în soluții apoase.

Tabel XIII. Solubilitatea speciilor chimice rezultate din combinarea unor anioni și cationi[2]

	Cl^-	Br^-	I^-	CO_3^{2-}	ClO_3^-	HO^-	NO_3^-	O_2^-	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	$Cr_2O_7^{2-}$
Li^+	S	S	S	S	A	S	S	S	A	S	A
Na^+	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
K^+	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
Ag^+	I	I	I	I	S	X	X	I	I	sS	I
NH^{4+}	S	S	S	S	S	S	S	X	S	S	S
Be^{2+}	S	S	X	A	A	A	S	I	A	S	A
Mg^{2+}	S	S	S	I	S	I	S	I	I	S	I
Ca^{2+}	S	S	S	I	S	sS	S	X	I	sS	I
Sr^{2+}	S	S	S	I	S	S	S	X	A	I	A
Ba^{2+}	S	S	S	I	S	S	S	X	A	I	A
Zn^{2+}	S	S	S	I	S	I	S	I	I	S	I
Fe^{2+}	S	S	A	I	S	I	S	I	I	S	I
Cu^{2+}	S	S	A	I	S	I	S	I	I	S	I
Al^{3+}	S	S	X	A	S	I	S	I	I	S	I
Fe^{3+}	S	S	A	X	S	I	S	I	I	sS	I
Pb^{2+}	sS	sS	I	I	A	I	S	I	A	I	A
S - solubil; I - insolubil; sS - slab solubil; A - absent											

[2] (http://en.wikipedia.org/wiki/Solubility_chart)

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

Reacțiile de precipitare utilizate în determinările titrimetrice trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- precipitatul format să fie insolubil;
- viteza reacției de precipitare să fie mare;
- precipitarea să nu fie însoțită de procese de coprecipitare;
- precipitatul să aibă o compoziție chimică bine definită;
- în jurul punctului de echivalență concentrația ionului titrant sau a celui care precipită să prezinte variație mare;
- punctul de echivalență să fie ușor sesizabil.

Cele mai utilizate titrări cu formare de precipitat sunt cele argentometrice și tiocianometrice. În argentometrie reactivul de precipitare este o soluție de concentrație cunoscută de azotat de argint, iar în tiocianometrie o soluție de concentrație cunoscută de tiocianat de amoniu. Există și alte metode de titrare cu formare de precipitat, mai puțin utilizate, cum ar fi determinarea ionilor Ba^{2+} cu soluții de concentrații cunoscute de acid sulfuric sau a ionilor Zn^{2+} cu soluții de concentrații cunoscute de ferocianură de potasiu

IV.3.1. Argentometria

Argentometria, metodă care are drept titrant o soluție de azotat de argint, este un tip de titrare în care este implicat ionul Ag^{+} pentru dozarea directă sau indirectă a anionilor Cl^{-}, Br^{-}, I^{-}, CN^{-} și SCN^{-}.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IV.3.1.1. Prepararea şi caracterizarea unei soluţii de azotat de argint 0,1N

Reactivi, materiale şi aparate necesare:

- azotat de argint p.a.;
- clorură de sodiu sau potasiu p.a.;
- soluţie cromat de potasiu 5%;
- acid clorhidric concentrat;
- balon cotat de 1000 ml;
- flacoane Erlenmeyer;
- pâlnii de filtrare;
- biuretă;
- balanţă tehnică;
- balanţă analitică.

Mod de lucru

Se cântăresc la balanţa tehnică în jur de 17 g azotat de argint. Substanţa se introduce într-un balon cotat de 1000 ml, se dizolvă în apă distilată, se aduce la semn şi se omogenizează soluţia obţinută.

Titrul soluţiei de azotat de argint aproximativ 0,1N se stabileşte utilizând clorură de sodiu sau clorură de potasiu în stare pură. O cantitate de 0,1-0,5 g clorură de sodiu sau potasiu se cântăreşte cu exactitate la balanţa analitică. Substanţa se dizolvă în aproximativ 50 ml apă distilată, se adaugă câteva picături soluţie indicator cromat de potasiu (metoda Mohr) şi se titrează cu soluţie de azotat de argint aproximativ 0,1N. Titrarea este condusă sub agitare puternică până la precipitarea completă a anionilor clor şi cromat, punctul de echivalenţă fiind observat prin apariţia unui precipitat de culoare roşu-cărămizie care persistă la agitare. Precipitarea anionilor cromat, de culoare roşie, se produce după precipitarea anionilor clorură (precipitat de

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

culoare albă) din cauza solubilității mai mari a cromatului de argint comparativ cu clorura de argint.

În timpul procesului de titrare au loc următoarele reacții chimice:

$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3$

$K_2CrO_4 + 2AgNO_3 = Ag_2CrO_4 + 2KNO_3$

Dacă notăm cu a cantitatea, în grame, de clorură de sodiu utilizată drept substanță etalon și cu V_1 volumul soluției de azotat de argint utilizat la titrare:

58,44 g NaCl.....169,875 g $AgNO_3$

a g NaCl.....T x V_1 g $AgNO_3$

$$T = \frac{a \, x \, 169{,}875}{58{,}44 \, x \, V_1}$$

Metoda argentometrică este utilizată pentru determinarea halogenilor prin titrare directă (metoda Mohr) sau determinarea unor anioni care formează săruri insolubile cu cationii Ag^+ (fosfat, arseniat, cromat) prin titrare indirectă a unui exces de azotat de argint (metoda Vohlard).

IV.3.1.1.1. Aplicație - Dozarea argentometrică a halogenurilor (metoda Mohr)

Această metodă poate fi utilizată pentru determinarea anionului clor din ape sau diferite extracte biologice. Un aspect important este menținerea pH-ului în domeniul 6,5-10,3. La alcalinitate mare, ionii argint trec în oxid de argint, precipitat de culoare brună, iar la un pH mai mic de 6,5 are loc diminuarea concentrației ionului dicromat, ceea ce împiedică observarea corectă a sfârșitului titrării, după următoarele reacții (Bold și Gaburici, 1985):

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCrO_4^-$$

$$2HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

În 100 ml soluție de analizat neutră (drept agent de neutralizare se utilizează carbonat acid de sodiu) se introduc cîteva picături de soluție indicator de cromat de potasiu, după care se titrează cu azotat de argint 0,1N, sub agitare puternică, până la apariția unui precipitat de culoare roșu-cărămizie. În timpul procesului de titrare au loc următoarele reacții:

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} = Ag_2CrO_4$$

$$Ag_2CrO_4 + 2Cl^- = 2AgCl + CrO_4^{2-}$$

Cantitatea de clor prezentă în proba de analizat se calculează ținînd cont de faptul că s-au consumat n ml soluție de azotat de argint pentru a titra V_1 ml soluție:

107,87 g Ag^+.....35,45 g Cl^-

n *x* T_{AgNO3}.....y g Cl^-

$$y = \frac{n \times T \times 35{,}45}{107{,}87} \text{ g } Cl^- \text{ în volumul } V_1$$

V_1 ml.....y g Cl^-

1000 ml.....z

$$z = \frac{1000 \times X}{V_1} \text{ g } Cl^- \text{ în 1000 ml}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

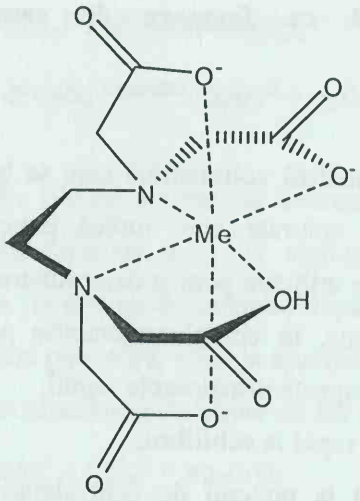
IV.4. Volumetria prin reacții cu formare de complecși (complexonometria)

Complexonometria este un tip de analiză volumetrică care se bazează pe formarea unor combinații complexe colorate care indică punctul de echivalență al titrării. Această metodă este utilizată pentru determinarea unor ioni metalici. Din punct de vedere teoretic, în complexonometrie poate fi utilizată orice reacție de complexare care respectă următoarele reguli:

- reacția de complexare să ajungă rapid la echilibru;
- stabilitatea complexului format la punctul de echivalență să fie suficient de mare;
- sensibilitate scăzută a complexului format la acțiunea ionilor de hidrogen (determinări în soluții tampon);
- să nu apară interferențe în timpul procesului de titrare care să conducă la prezența în soluție a mai mult de o substanță complexă;
- să existe un indicator de titrare care să facă posibilă observarea cu acuratețe a punctului de echivalență.

Cele mai folosite metode complexonometrice sunt acelea care utilizează drept titranți soluții de complexoni (acizi aminopolicarboxilici) care formează cu majoritatea cationilor săruri stabile, deoarece satisfac în totalitate capacitatea de coordinare a ionului metalic de dozat (formează complecși stabili în soluții diluate). Dintre complexoni, cea mai largă utilizare o are acidul etilendiaminotetraacetic (EDTA), în a cărui structură există patru grupe carboxil și două grupe amino, care pot funcționa ca donori de perechi de electroni, motiv pentru care EDTA participă la formarea a maximum șase legături coordinative cu ioni metalici:

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



În mod obişnuit, EDTA este parţial ionizat formând mai puţin de şase legături covalente coordinative cu ionii metalici.

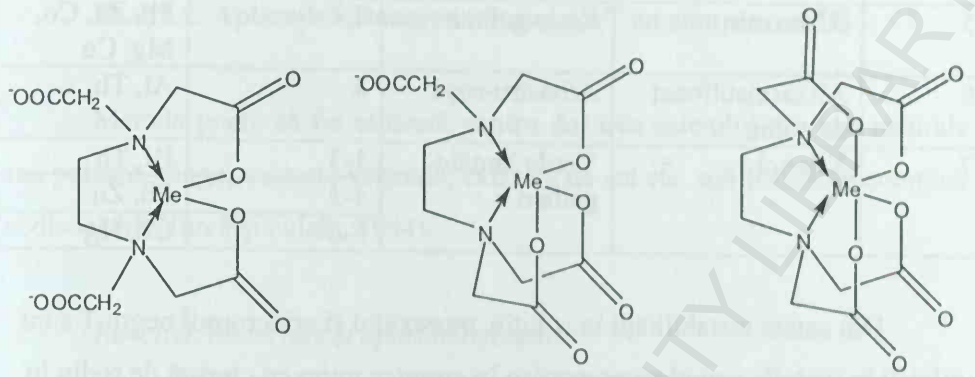
Pentru caracterizarea soluţiilor apoase ale metalelor tranziţionale se utilizează frecvent sarea disodică a EDTA (complexon III, notată prescurtat Na_2H_2Y), care are capacitatea de a realiza maximum patru covalenţe cu ioni metalici la pH $\leq$ 12 (echilibrul reacţiei este deplasat spre dreapta). În acest domeniu de pH, grupele amino sunt protonate şi ca urmare incapabile să doneze electroni pentru a participa la realizarea de legături coordinative.

La dizolvarea în apă, complexonul III ionizează (Jurcă şi colab., 1984):

$$Na_2H_2Y \rightleftharpoons 2Na^+ + H_2Y^{2-}$$

Cationii metalici di-, tri- şi tetravalenţi reacţionează cu anionii din mediu, rezultând complexonaţi a căror stabilitate este mare din cauză că sunt alcătuiţi din trei, patru sau respectiv cinci cicluri pentaatomice:

BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



În complexonometrie, punctul de echivalență poate fi stabilit prin metode chimice cu ajutorul unor indicatori sau prin metode fizico-chimice (potențiometrie, conductometrie etc.). Indicatorii chimici utilizați, denumiți și indicatori complexonometrici sunt coloranți de natură organică, care trebuie să reacționeze cu ionul metalic rapid și reversibil, iar complexul rezultat să fie ușor solubil în mediul de reacție și să prezinte colorație caracteristică (tabelul XIV).

Tabel XIV. Indicatori chimici utilizați în titrări complexonometrice (Asif, 2007)

Nr. crt.	Indicator	Schimbare culoare de la ..... la	Interval de viraj pH	Metale dozate
1	Eriocrom negru T	Roșu-albastru	6-7	Ca, Ba, Mg, Zn, Cd, Mn, Pb, Hg
2	Murexid (purpurat de amoniu)	Violet-albastru	12	Ca, Cu, Co
3	Catechol violet	Violet-roșu	8-10	Mn, Mg, Fe, Co, Pb
4	Albastru de metil	Albastru-galben	4-5	Pb, Yn, Cd, Hg
	Albastru de timol	Albastru-gri	10-12	

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

5	Alizarină	Roşu-galben	4,3	Pb, Zn, Co, Mg, Cu
6	Alizarinsulfonat de sodiu	Albastru-roşu	4	Al, Th
7	Xilenol	Verde lămâie-galben	1-3	Bi, Th
			4-5	Pb, Zn
			5-6	Cd, Hg

Din cauza instabilităţii în soluţie, murexidul şi eriocromul negru T sunt utilizaţi în titrările complexonometrice în amestec intim cu clorură de sodiu în proporţii de 1/100 şi respectiv 1/500 (amestecul se realizează prin mojarare).

IV.4.1. Prepararea şi caracterizarea unei soluţii de complexon III

Pentru prepararea unei soluţii de complexon III de un anumit titru, se utilizează substanţă chimic pură (substanţă titrimetrică) care, în funcţie de concentraţie şi cantitate, se cîntăreşte cu exactitate la balanţa analitică, se introduce cantitativ într-un balon cotat unde se dizolvă în apă distilată, se aduce la semn şi se omogenizează. Titrul soluţiei (g/ml) se calculează ţinându-se cont de masa moleculară a complexonului III ($Na_2H_2Y \; x \; 2H_2O$) care este 372,25 g şi de molaritatea soluţiei (M):

$$T = \frac{372{,}25 \; x \; M}{1000}$$

În situaţia în care complexonul III nu este chimic pur, se determină concentraţia soluţiei preparate prin titrare cu diferite substanţe etalon, cum ar fi sulfat de magneziu sau acetat de magneziu.

IV.4.1.1. Aplicație - Dozarea ionului Ca^{2+} cu complexon III

Metoda poate să fie utilizată pentru dozarea calciului din ape naturale sau poluate, sânge, extracte vegetale, extracte de sol etc. sub formă de complex nedisociabil (Jurcă şi colab., 1984).

Reactivi, materiale şi aparate necesare:

- probă de analizat cu un conținut de $Ca^{2+} < 25$ mg;
- soluție hidroxid de sodiu 1N;
- murexid p.a.;
- clorură de sodiu p.a.;
- soluție complexon III 0,01M;
- flacoane Erlenmeyer;
- biuretă.

Mod de lucru

Într-un flacon Erlenmeyer se introduc 100 ml probă de analizat, care se alcalinizează cu soluție de hidroxid de sodiu 1N până la pH 12-13. În soluția rezultată, se introduce un vârf de spatulă de indicator, amestec murexid-clorură de sodiu, după care soluția se titrează cu complexon III 0,01M până la virajul culorii de la violet la albastru.

Ținând cont de faptul că un mol EDTA complexează 40,08 g calciu, cantitatea de EDTA dintr-un mililitru de soluție 0,01M al cărui factor F = 1 va complexa $\frac{40.08}{100\ x\ 1000} = 0{,}4008$ mg Ca.

Dacă notăm cu V volumul de soluție EDTA utilizat la titrarea a 100 ml probă de analizat care conține o cantitate de G grame material supus extracției, cantitatea de calciu din 100 g material de analizat se poate calcula după următorul raționament:

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

G g substanță.....V x 0,40008 mg Ca

100 g substanță.....a mg Ca

$$a \text{ mg Ca\%} = \frac{Vx0,4008x100}{G}$$

IV.4.1.2. Aplicație - Dozarea ionului Mg^{2+} cu complexon III

Metoda de dozare a ionului magneziu cu complexon III poate fi utilizată pentru ape naturale sau poluate, extracte din țesuturi vegetale și animale, extracte din sol etc.

Reactivi, materiale și aparate necesare:

- probă de analizat cu un conținut de $Mg^{2+} < 30$ mg;
- soluție tampon (70 g clorură de amoniu + 570 ml soluție concentrată de amoniac + apă distilată până la 1000 ml);
- eriocrom negru T p.a.;
- clorură de sodiu p.a.;
- soluție complexon III 0,01M;
- flacoane Erlenmeyer;
- biuretă.

Mod de lucru

Într-un flacon Erlenmeyer se introduce un volum exact măsurat de probă de analizat (V) care conține o cantitate de G grame material de analizat. Se corectează pH-ul soluției la 6 - 7 cu o soluție tampon, după care se adaugă amestecul indicator de eriocrom negru T și clorură de sodiu. Titrarea se realizează cu complexon III 0,01M, până la virajul culorii de la roșu la albastru.

Pentru calculul conținutului de magneziu din 100 g material de analizat, se ține cont că 1ml EDTA complexează 0,243 mg magneziu și că la titrare s-au utilizat V ml soluție complexon III:

G g substanță.....V *x* 0,0,243 mg Mg

100g substanță.....a mg Mg

$$\textbf{a mg Mg\%} = \frac{V \; x \; 0{,}243 \; x \; 100}{G}$$

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

V. ANALIZA ELEMENTALĂ CALITATIVĂ ORGANICĂ

Compuşii organici conţin un număr mic de elemente chimice, numite elemente organogene (C, H, O, N, Cl, S, P, Br, I, F, Si, metale). Compoziţia compuşilor organici se determină prin tehnici moderne de identificare, cum ar fi spectrometria de masă, cromatografia analitică sau diagramele moleculare.

Identificarea elementelor organogene prin *analiză elementală* poate evidenţia prezenţa unui element (*analiza elementală calitativă*) sau grupă funcţională (*analiza funcţională calitativă*) într-o substanţă organică a cărei compoziţie nu este cunoscută ori poate stabili un anumit moment în cursul unei transformări chimice. În continuare, prin *analiză elementală cantitativă*, se determină proporţia elementelor care intră în compoziţia substanţei investigate.

Există diferite proceduri care pot fi folosite pentru identificarea elementelor organogene, dar nu toate pot fi utilizate în activităţi desfăşurate în timpul lucrărilor practice efectuate cu studenţi. Elementele organogene pot fi identificate într-o substanţă organică, după transformarea acesteia, prin mineralizare sau dezagregare, în compuşi anorganici uşor de identificat prin metode specifice chimiei anorganice.

Analiza elementală calitativă se realizează în mai multe etape.

V.1. Analiza preliminară

Analiza preliminară presupune stabilirea caracterului substanţei supuse analizei, precum şi a unor constante fizice care caracterizează substanţa (stare de agregare, miros, culoare, temperatura de fierbere sau temperatura de topire, solubilitate, indice de refracţie etc.)

BCU IASI CLUJ TRANSILVANIA UNIVERSITY LIBRARY

O operație importantă prin care se stabilește caracterul organic al unei substanțe este descompunerea termică și arderea.

În timp ce substanțele anorganice nu ard, substanțele organice, încălzite treptat, se carbonizează și ard cu flacără mai mult sau mai puțin luminoasă (indică un procent mai ridicat sau mai scăzut de carbon) sau ard exploziv (indică prezența unui polinitroderivat sau ester nitric). În timpul proceselor de descompunere termică și ardere, substanțele organice emit vapori cu mirosuri diferite. Mirosul de caramel indică faptul că substanța analizată este de natură glucidică, mirosul de pene arse arată că substanța este de natură proteică, mirosul de usturoi indică prezența arseniului în substanța organică analizată, mirosul de acid acetic plasează substanța analizată în categoria derivaților acidului acetic, mirosul de hidrogen sulfurat în cea a sulfonamidelor etc.

În cazul în care în timpul procesului de ardere a unei substanțe organice se constată degajare de vapori se poate controla aciditatea sau bazicitatea acestora cu hârtii indicatoare de pH.

Reactivi și materiale necesare:

- probă de analizat;
- acid clorhidric p.a.;
- creuzet din platină sau porțelan;
- cleşte pentru manevrat creuzete;
- bec de gaz.

Mod de lucru

Substanța de analizat se introduce într-un creuzet din platină sau porțelan, spălat în prealabil cu acid clorhidric, pentru îndepărtarea oricăror urme care ar putea cauza impurificare, clătit cu apă distilată și uscat. Cu

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ajutorul unui cleşte se menţine proba deasupra flăcării oxidante a unui bec de gaz şi se urmăreşte procesul de ardere. Sunt posibile următoarele comportări:

- substanţa arde şi nu lasă nici un reziduu;
- substanţa arde şi lasă un reziduu de culoare albicioasă;
- substanţa nu arde şi rezultă un reziduu de culoare închisă.

Concluziile experimentului sunt că, în prima situaţie, substanţa este de natură organică, în a doua, substanţa de analizat este de natură organometalică (săruri ale acizilor carboxilici sau sulfonici) şi, în cea de a treia, substanţa este anorganică.

Compuşii organici ard în mod diferit, în funcţie de natura lor. Astfel, hidrocarburile alifatice inferioare ard cu flacără şi nu produc fum, hidrocarburile aromatice şi derivaţii monohalogenaţi ard cu flacără şi produc fum, substanţele organice care conţin oxigen ard cu flacără de culoare albastră, glucidele şi proteinele ard şi degajă mirosuri caracteristice, compuşii polihalogenaţi ard numai în contact direct cu flacăra etc.

V.2. Identificarea carbonului şi hidrogenului

Substanţele organice, încălzite treptat, se carbonizează şi ard cu flacără mai mult sau mai puţin fumegătoare, indicând în acest fel prezenţa carbonului în moleculă. În cazul în care substanţa organică de analizat sublimează prin încălzire, prezenţa carbonului nu poate fi pusă în evidenţă prin această metodă. În această situaţie, se recurge la oxidarea substanţei organice utilizând drept agenţi de oxidare oxid de cupru sau dioxid de mangan, care au şi rol de catalizatori. Prin această metodă, alături de carbon se identifică şi hidrogenul. Descompunerea substanţei organice conduce la obţinerea de dioxid de carbon (care se identifică

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sub formă de carbonat de bariu sau carbonat de calciu) şi apă (prezentă sub formă de picături pe pereţii reci ai eprubetei în care se produce oxidarea).

Identificarea hidrogenului se mai poate realiza cu ajutorul sulfului elementar sau al unei substanţe care conţine sulf.

Reactivi şi materiale necesare:

- substanţă organică de analizat;
- hidroxid de bariu p.a.;
- oxid de cupru p.a.;
- sulf elementar sau tiosulfat de sodiu p.a.;
- acetat de plumb p.a.;
- hârtie de filtru;
- eprubete;
- cleşte pentru eprubete;
- dop prevăzut cu tub recurbat;
- pahar Berzelius.

Mod de lucru

Se amestecă 0,1-0,2 g substanţă de analizat cu aproximativ 1-2 g (în exces) oxid de cupru (II) calcinat, pentru eliminarea completă a urmelor de apă sau alte substanţe organice. Amestecul se introduce într-o eprubetă greu fuzibilă, prevăzută cu dop, prin care trece un tub din sticlă recurbat. Întreg sistemul se fixează în poziţie orizontală pe un stativ. Vârful liber al tubului recurbat se introduce într-o eprubetă care conţine o soluţie de hidroxid de bariu sau hidroxid de calciu. Amestecul se încălzeşte treptat, cu atenţie. Dacă substanţa este de natură organică, în urma procesului de oxidare va degaja dioxid de carbon care, barbotat într-o soluţie de hidroxid de bariu sau hidroxid de calciu, va forma un precipitat de carbonat de bariu sau carbonat de calciu. Pe pereţii reci ai eprubetei sau pe tubul abductor, se depun picături de apă rezultate din oxidarea hidrogenului conţinut de substanţa organică cu ajutorul oxidului de cupru. Oxidul

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de cupru se reduce până la cupru metalic de culoare roşie. Au loc următoarele reacţii chimice:

$$2CuO + C = CO_2 + 2Cu$$

$$CuO + H_2 = H_2O + Cu$$

$$CO_2 + Ba(OH)_2 = BaCO_3 + H_2O$$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Pentru identificarea hidrogenului cu ajutorul sulfului sau al unui compus cu sulf, se introduc într-o eprubetă aproximativ 0,1 g substanţă de analizat şi sulf. La gura eprubetei se aşează o hârtie de filtru umectată cu o soluţie de acetat de plumb. Cu ajutorul unui cleşte, se menţine eprubeta deasupra flăcării unui bec cu gaz. Colorarea hârtiei de filtru în negru, ca urmare a formării sulfurii de plumb, indică prezenţa hidrogenului în substanţa de analizat. Au loc următoarele reacţii chimice:

$$H_2 + S = H_2S$$

$$H_2S + (CH_3COO)_2Pb = 2CH_3COOH + PbS$$

V.3. Identificarea azotului, sulfului şi halogenilor

Azotul, sulful şi halogenii (X) sunt elemente chimice legate covalent în compuşi organici. Pentru identificare, acestea trebuie transformate în forme ionice, prin dezagregarea substanţei organice de analizat cu sodiu metalic. În urma acestui proces, sodiul, fiind foarte reactiv, se combină cu elementele menţionate, rezultând compuşi anorganici uşor de identificat prin reacţii simple şi specifice (cianură de sodiu, sulfură de sodiu şi, respectiv, halogenură de sodiu).

BCU "ASCENTRAL" UNIVERSITY LIBRARY

$$Na + C + N \longrightarrow NaCN$$

$$2Na + S \longrightarrow Na_2S$$

$$Na + X \longrightarrow NaX$$

Reactivi şi materiale necesare:

- substanță organică de analizat;
- sodiu metalic;
- tub din sticlă greu fuzibilă;
- sticlă de ceas;
- clește pentru eprubete;
- pâlnie simplă;
- hârtie de filtru;
- flacon Erlenmeyer;
- baghetă din sticlă;
- bec de gaz.

Mod de lucru

Într-un tub din sticlă greu fuzibilă închis la unul din capete (figura 10), se introduc 0,02-0,05 g substanță de analizat şi apoi un grăunte de sodiu metalic, uscat cu hârtie de filtru şi curățat de stratul de oxid (cantitatea de sodiu utilizată trebuie să asigure alcalinitatea soluției rezultate deoarece, în caz contrar, este necesar ca operația de dezagregare să se repete).

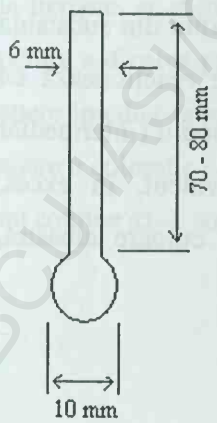


Figura 10. Tub din sticlă greu fuzibilă pentru dezagregarea substanțelor organice

BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cu ajutorul unui cleşte, se ţine tubul din sticlă înclinat şi se încălzeşte treptat la flacăra mică a unui bec de gaz, întâi în zona unde se găseşte sodiul (până când acesta se topeşte şi cade peste amestecul de analizat) şi apoi în partea unde se găseşte substanţa organică de analizat, în aşa fel încât vaporii substanţei să treacă peste sodiul topit. După ce substanţa este calcinată complet, tubuşorul incandescent se introduce într-un flacon Erlenmeyer care conţine 15-25 ml apă distilată. Pentru ca sodiul metalic nereacţionat să nu sară afară din flacon din cauza reacţiei sale violente cu apa, flaconul se acoperă imediat cu o sticlă de ceas, tubul se sparge cu ajutorul unei baghete din sticlă (în cazul în care nu se sparge datorită diferenţei de temperatură), iar conţinutul se dizolvă în apă. Soluţia alcalină rezultată (alcalinitatea este conferită de excesul de sodiu care, prin reacţie cu apa, formează hidroxid de sodiu) se filtrează şi se împarte în trei porţiuni:

1. 1/2 din soluţie pentru identificarea azotului;
2. 1/4 din soluţie pentru identificarea sulfului;
3. 1/4 din soluţie pentru identificarea halogenilor.

V.3.1. Identificarea azotului prin metoda Lassaigne

În timpul procesului de calcinare cu sodiu metalic, azotul din substanţa organică analizată se transformă în cianură de sodiu, care reacţionează cu sulfatul feros, conducând la obţinerea hexacianoferatului de sodiu (intermediar rezultă cianură feroasă). În prezenţa ionilor de fier trivalent, în exces, hexacianoferatul de sodiu se transformă în complexul de culoare albastră, hexacianoferatul feric, numit albastru de Berlin:

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$2NaCN + FeSO_4 = Na_2SO_4 + Fe(CN)_2$$

$$Fe(CN)_2 + 4NaCN = Na_4[Fe(CN)_6]$$

$$3Na_4[Fe(CN)_6] + 4FeCl_3 = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12NaCl$$

Reactivi şi materiale necesare:

- soluţie pentru identificare azot;
- soluţie sulfat feros 10%;
- soluţie clorură ferică;
- acid clorhidric diluat;
- eprubete;
- bec de gaz.

Mod de lucru

Soluţia păstrată pentru identificarea azotului se tratează la rece, într-o eprubetă, cu 2-3 picături dintr-o soluţie de sulfat feros 10% (proaspăt preparată), până se obţine un precipitat de culoare neagră de hidroxid feros ca urmare a reacţiei cu hidroxidul de sodiu din soluţia de analizat.

$$2NaOH + FeSO_4 = Na_2SO_4 + Fe(OH)_2$$

În amestecul rezultat, se adaugă 1-2 picături clorură ferică (în soluţie trebuie să existe exces de ioni ferici deoarece, în caz contrar, se formează complecşi de forma $NaFe[Fe(CN)_6]$ care conduc la soluţii coloidale), se încălzeşte soluţia până la fierbere, se răceşte şi se acidulează cu câteva picături de acid clorhidric diluat, pentru a dizolva precipitatul de hidroxid feros. Dacă substanţa conţine mult azot, apare imediat precipitatul albastru de Berlin, dacă substanţa conţine puţin azot, apare o coloraţie care variază între verde şi albastru, iar dacă substanţa de analizat nu conţine azot, soluţia rămâne colorată în galben.

BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

V.3.2. Identificarea sulfului

Metodele de identificare ale sulfului constau, în principiu, în reacția acestuia cu reactivi specifici (acetat de plumb, nitroprusiat de sodiu), conducând la obținerea unor produși de reacție colorați caracteristic.

Reactivi și materiale necesare:

- soluție pentru identificarea sulfului;
- acid acetic;
- soluție acetat de plumb;
- soluție nitroprusiat de sodiu;
- soluție clorură de bariu;
- soluție clorură ferică;
- eprubete;
- baghete din sticlă;
- bec de gaz.

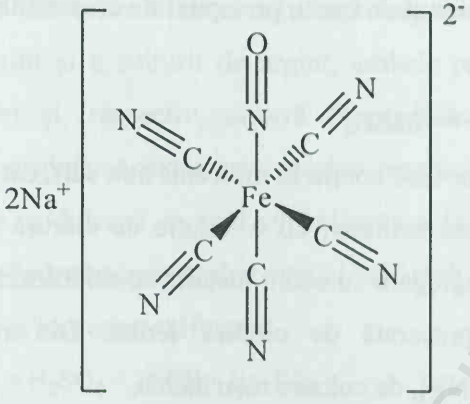
Mod de lucru

În două eprubete diferite, se introduc câte 2-3 ml soluție de analizat. În una dintre ele, soluția se acidulează cu acid acetic și se tratează cu o soluție de acetat de plumb, după care eprubeta se încălzește ușor. Formarea unui precipitat negru de sulfură de plumb indică prezența sulfului:

$$Pb(CH_3COO)_2 + Na_2S = PbS + 2CH_3COONa$$

În a doua eprubetă, peste soluția de analizat se introduc câteva picături dintr-o soluție apoasă proaspăt preparată de nitroprusiat de sodiu [pentacianonitrozoferat de sodiu, $Na_2[Fe(CN)_5NO]x2H_2O)$], compus anorganic cu structura următoare:

BCU INSTITUTUL CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



În prezența ionilor S^{2-} (din Na_2S care a rezultat din reacția substanței organice cu sodiu metalic), apar colorații violet la concentrații mici, și roșie la concentrații mari, care dispar în timp. Aceste colorații sunt datorate formării complexului pentacianotionitrozilferat de sodiu:

$$Na_2[Fe(CN)_5NO] + Na_2S = Na_4[Fe(CN)_5NOS]$$

Reacția cu nitroprusiatul de sodiu se desfășoară în mediu slab alcalin, din cauză că o alcalinitate avansată împiedică apariția colorației caracteristice, ca urmare a formării prusiatului de sodiu ($Na_4[Fe(CN)_5NO_2]x10H_2O$), care conferă soluției o colorație galbenă.

Metoda nu poate fi utilizată pentru identificarea sulfului din hidrogenul sulfurat, pentru că în soluție există ioni HS^-, care nu reacționează cu nitroprusiatul de sodiu, și foarte puțini ioni S^{2-}, care dau reacția caracteristică descrisă anterior.

Dacă în substanța de analizat există compuși ionizabili care conțin sulf, după identificarea sulfului cu reactivii caracteristici de mai sus, se poate determina natura legăturii elementului în moleculă.

Un exemplu este identificarea ionului sulfat în soluția apoasă a substanței de analizat cu o soluție de clorură de bariu. Prin reacția ionilor sulfat

BCU IAȘI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

cu ionii de bariu rezultă sulfatul de bariu, precipitat de culoare albă, care indică prezența sulfului ionizabil.

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \longrightarrow BaSO_4$$

În cazul substanțelor care conțin în moleculă atât sulf, cât și azot, aceste elemente pot fi determinate calitativ, cu o soluție de clorură ferică. Astfel, soluția rezultată după dezagregare cu sodiu metalic se acidulează și se tratează cu o soluție proaspăt preparată de clorură ferică. Din reacție rezultă sulfocianura ferică [$Fe(SCN)_3$], de culoare roșu închis.

V.4. Identificarea halogenilor

Prezența sau absența halogenilor în soluția de dezagregare se poate realiza în mod diferit, în funcție de tipul halogenului și de prezența sau absența azotului și sulfului în substanța organică..

V.4.1. Identificarea halogenilor prin metoda cu azotat de argint

Reactivi și materiale necesare:

- soluție pentru identificarea halogenilor;
- acid sulfuric;
- soluție azotat de argint;
- soluție hidroxid de amoniu;
- eprubete.

Mod de lucru

Dacă substanța organică de analizat conține alături de halogeni azot, sulf sau ambele elemente, metoda cu azotat de argint nu poate fi utilizată, deoarece reactivul interacționează atît cu cianura de sodiu, cât și cu sulfura de

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sodiu rezultate din mineralizarea substanței organice conducînd la formarea cianurii de argint și a sulfurii de argint, ambele precipitate de culoare albă (induce eroare) și, respectiv, neagră (împiedică observarea precipitatului halogenură de argint). Acestea sunt motive pentru care soluția obținută după dezagregare se acidulează cu acid sulfuric sau acid azotic și se fierbe câteva minute, pentru îndepărtarea ionilor cian și sulf (sub forma compușilor volatili acid cianhidric și hidrogen sulfurat):

$$2NaCN + H_2SO_4 = 2HCN + Na_2SO_4$$

$$Na_2S + H_2SO_4 = H_2S + Na_2SO_4$$

Soluția obținută se diluează (un exces de acid sulfuric ar conduce la obținerea precipitatului de sulfat de argint, greu solubil) și se tratează cu o soluție de azotat de argint. Formarea halogenurii de argint, precipitat alb-gălbui, indică prezența halogenilor în moleculă.

Dacă soluția rezultată după mineralizare conține numai halogen, atunci, după tratarea cu o soluție de azotat de argint, rezultă halogenură de argint, precipitat alb sau galben, în funcție de halogenul prezent:

$$NaX + AgNO_3 = AgX + NaNO_3$$

Pentru identificarea fiecărui halogen, precipitatul obținut se tratează cu o soluție de hidroxid de amoniu. Dacă precipitatul rezultat este alb și se dizolvă ușor în siluție de hidroxid de amoniu, halogenul din substanța organică este clor. Prezența unui precipitat alb-gălbui, greu solubil în soluție de hidroxid de amoniu ne indică prezența bromului în molecula organică. Dacă precipitatul are culoare galbenă și este insolubil în soluție de hidroxid de amoniu, halogenul respectiv este iod.

BCU MSU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

V.4.2. Identificarea halogenilor prin metoda cu oxid de calciu

Metoda constă, în principiu, în calcinarea substanței organice cu oxid de calciu chimic pur, reacție care conduce la formarea halogenurii de calciu, ușor de identificat cu o soluție de azotat de argint.

Reactivi și materiale necesare:

- substanță organică de analizat;
- acid azotic;
- oxid de calciu p.a.;
- soluție azotat de argint;
- tub din sticlă greu fuzibilă;
- cleşte pentru eprubete;
- palnie simplă;
- hârtie de filtru;
- pahar Berzelius;
- baghete din sticlă;
- bec de gaz.

Mod de lucru

Într-o eprubetă specială cu pereți subțiri, sau într-un tub de calcinare, se introduce o cantitate mică de substanță de analizat fin pulverizată și un exces de oxid de calciu uscat și liber de halogeni. Prin încălzire până la incandescență se formează halogenura de calciu. Eprubeta înroșită se introduce într-un pahar cu puțină apă distilată și se sparge. Soluția obținută se filtrează de resturile de sticlă, se acidulează cu acid azotic și se tratează cu o soluție de azotat de argint. Formarea unui precipitat indică prezența halogenilor în substanța de analizat.

Avantajul acestei metode este că poate fi utilizată și în cazul în care substanța de analizat conține azot și sulf, deoarece prin calcinare rezultă numai halogenură de calciu, nemaifiind necesare operațiile de acidulare și fierbere.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

V.4.3. Identificarea halogenilor prin metoda Beilstein

Metoda pe cale uscată, numită metoda Beilstein, se bazează, în principiu, pe calcinarea substanței organice de analizat plasată pe o sârmă de cupru la flacăra oxidantă a unui bec de gaz. În urma procesului rezultă halogenuri de cupru volatile, care au proprietatea de a colora flacăra în verde sau verde-albăstrui:

$$CuO + X_2 = CuX_2 + 1/2O_2$$

Materiale necesare:

- substanță organică de analizat;
- fir din cupru;
- bec de gaz.

Mod de lucru

Firul de cupru se arde în flacără oxidantă până când se acoperă cu un strat negru de oxid de cupru și nu mai colorează flacăra, după care se răcește. Se depun câteva mg substanță de analizat pe capătul curățat al firului de cupru și se introduc în flacără cu atenție. La început, introducând substanța la marginea flăcării, aceasta se topește, apoi se aprinde cu flacără luminoasă. Dacă substanța conține halogeni, flacăra becului de gaz se colorează în verde sau verde albăstrui.

V.5. Identificarea fosforului

În principiu, metoda se bazează pe calcinarea substanței organice care, prin oxidare completă a fosforului, trece în fosfați. Ulterior, fosfații sunt

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

transformați în acid fosforic, din care fosforul poate fi identificat cu molibdat de amoniu:

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 = (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] + 21NH_4NO_3 + 10H_2O$$

Reactivi şi materiale necesare:

- substanță organică de analizat;
- acid azotic concentrat p.a.;
- acid sulfuric concentrat p.a.;
- carbonat de sodiu p.a.;
- azotat de potasiu p.a.;
- molibdat de amoniu p.a.;
- creuzet filtrant;
- capsulă din porțelan;
- pahare Berzelius;
- baie de apă;
- bec de gaz.

Mod de lucru

Într-o capsulă de porțelan, se introduc aproximativ 0,2 g substanță organică de analizat. Peste această substanță se adaugă o cantitate de cinci ori mai mare din amestec de carbonat de sodiu şi azotat de potasiu (1:1), după care capsula se încălzeşte uşor, până când amestecul se topeşte. După răcire, se adaugă în capsulă 50 ml acid azotic diluat (1:1) fierbinte şi amestecul se filtrează printr-un creuzet filtrant. La filtrat se adaugă 10 ml dintr-un amestec format din 3 ml acid sulfuric concentrat, 50 ml acid azotic concentrat şi 50 ml apă distilată. Se încălzeşte amestecul pe o baie de apă la temperatura de 80-90°C şi se adaugă 10 ml soluție molibdat de amoniu (100 ml soluție apoasă 5% molibdat de amoniu şi 100 ml acid sulfuric 10N). În prezența fosforului, precipită imediat fosfomolibdatul de amoniu, $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]$, de culoare galbenă (Jurcă, 1984).

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VI. ANALIZA FUNCȚIONALĂ CALITATIVĂ ORGANICĂ

Proprietățile fizice şi chimice ale unei substanțe organice sunt determinate de structura catenei hidrocarbonate, de natura grupelor funcționale grefate pe scheletul hidrocarbonat, de influențele care se manifestă între radicalul hidrocarbonat şi grupele funcționale şi de influențele reciproce care se manifestă între grupele funcționale prezente în molecula organică.

Combinațiile organice simple, care conțin în moleculă numai atomi de carbon şi hidrogen (hidrocarburi saturate), au o reactivitate mică. Prezența în structura compuşilor organici a unor legături multiple, a altor atomi (oxigen, azot, sulf, fosfor, halogeni etc.) sau grupe funcționale (grupe specifice de atomi care posedă proprietăți chimice caracteristice pe care le transferă compuşilor care le conțin), alături de carbon şi hidrogen, conduce, de cele mai multe ori, la creşterea reactivității.

Analiza funcțională calitativă organică se ocupă cu identificarea grupelor funcționale prezente într-o structură organică, prin utilizarea unor reacții chimice caracteristice fiecărei grupe funcționale în parte.

VI.1. Legătura dublă - reacții de identificare

Compuşii nesaturați cu una sau mai multe legături duble în moleculă prezintă reactivitate chimică mărită datorată tendinței de desfacere a dublei sau dublelor legături π dintre atomii de carbon (mai uşor polarizabilă, comparativ cu legătura σ). Caracteristicile energetice ale acestor legături sunt la originea unui număr mare de reacții chimice, cum ar fi reacții de adiție, reacții de oxidare, reacții de polimerizare etc.

BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VI.1.1. Reacții de adiție la legătura dublă

Reacțiile caracteristice compușilor cu legătură dublă în moleculă sunt reacțiile de adiție electrofilă (hidrogenare, halogenare, halohidrogenare, oxidare etc.). Pentru identificarea legăturii duble, cel mai frecvent se utilizează reacția de adiție a bromului și reacția de oxidare cu permanganat de potasiu.

VI.1.1.1. Reacția de adiție a bromului

Halogenii se adiționează ușor la dubla legătură, conducând la formarea de dihalogeno-alcani în care cei doi atomi de halogen sunt legați de doi atomi de carbon vecin (Nenițescu, 1974). Clorul se adiționează cel mai ușor, fiind urmat de brom și apoi de iod (numai sub acțiunea radiațiilor luminoase).

Din punct de vedere analitic se preferă adiția bromului deoarece viteza de reacție este convenabilă și în plus reacția este observabilă, bromul având o culoare brună.

Reactivi și materiale necesare:

- acid fumaric p.a.;
- acid cinamic p.a.;
- etanol p.a.;
- benzen p.a.;
- brom p.a.;
- eprubete.

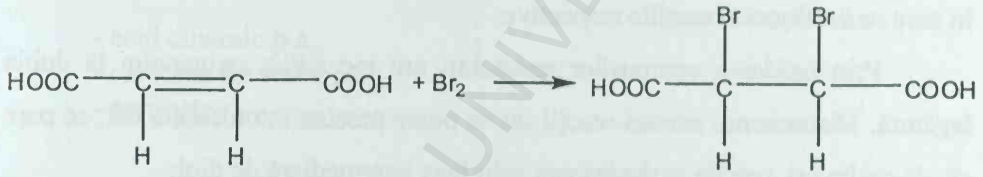
Mod de lucru

Într-o eprubetă curată și uscată se introduce o cantitate mică de substanță organică cu dublă legătură (acid fumaric, acid cinamic) și 2 ml dintr-un solvent

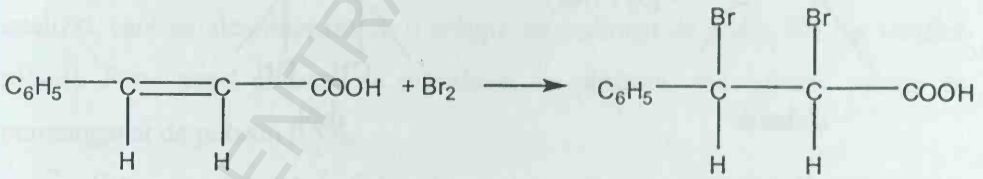
BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

potrivit, inactiv față de brom (etanol pentru acidul fumaric și benzen sau acetonă pentru acidul cinamic; apa de brom poate fi folosită doar în cazul în care compusul organic nesaturat este solubil în apă). Eprubeta se agită pentru dizolvarea substanței organice și apoi se introduce, cu picătura, soluție de brom 5%, preparată în același solvent utilizat pentru solubilizarea substanței organice de analizat.

Decolorarea soluției indică prezența dublei legături în molecula organică. Dacă nu se observă decolorarea la temperatură obișnuită, eprubeta cu soluție de analizat se încălzește ușor într-o baie de apă. Are loc adiția bromului la dubla legătură, proces în urma căruia rezultă compuși dibromurați saturați:



acid fumaric — acid dibromfumaric



acid cinamic — acid dibromcinamic

Soluția în care se desfășoară reacția de bromurare trebuie să fie ușor acidă din cauză că, la pH bazic, bromul trece în bromură și hipobromit, motiv pentru care reacția nu mai este concludentă pentru adiție. În plus, în cazul în care se utilizează pentru bromurare apă de brom, trebuie avut în vedere că aceasta are capacitate de

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

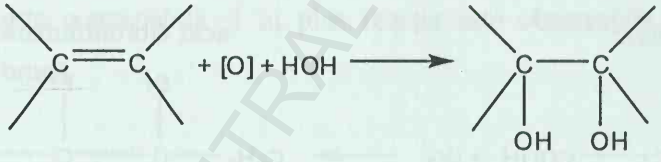
oxidare importantă, comportare care atrage după sine o interpretare dificilă a rezultatelor referitoare la adiție.

Reacția de adiție a bromului la dubla legătură este utilizată în scopuri analitice pentru dozări calitative sau cantitative.

VI.1.1.2. Reacția de oxidare

Legătura dublă este mai sensibilă la oxidare, comparativ cu legătura simplă. Oxidarea alchenelor are loc în condiții diferite, motiv pentru care produșii de reacție sunt, la rândul lor, diferiți, în funcție de natura reactanților și condițiile în care se desfășoară reacțiile respective.

Prin oxidarea compușilor nesaturați are loc adiția oxigenului la dubla legătură. Mecanismul acestei reacții nu se poate preciza întotdeauna dar, se pare că, de multe ori, reacția se desfășoară prin faza intermediară de diol:



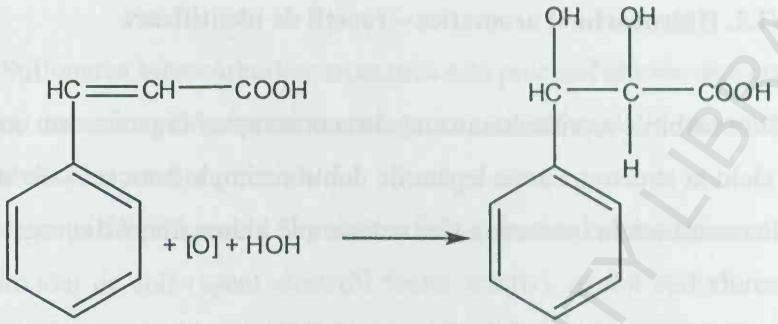
alchenă diol

Dacă oxidarea este condusă în condiții energice, produșii de reacție pot fi compuși carbonilici sau chiar acizi organici, ca urmare a scindării legăturii duble.

Un agent de oxidare frecvent utilizat este permanganatul de potasiu. Reacția de identificare se bazează, în principiu, pe eliberarea oxigenului necesar oxidării legăturii duble din permanganat de potasiu care, în mediu slab bazic (reactiv Baeyer), se reduce la dioxid de mangan (precipitat de culoare brună). În aceste condiții, la temperatură normală, acidul cinamic, de exemplu, se oxidează

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

la diolul corespunzător:



acid cinamic diolul acidului cinamic

Reactivi şi materiale necesare:

- acid cinamic p.a.;
- carbonat de sodiu p.a.;
- eprubete.

Mod de lucru

Într-o eprubetă, se introduce o cantitate mică din compusul nesaturat de analizat, care se alcalinizează cu o soluție de carbonat de sodiu 5% (se verifică pH-ul). Peste acest amestec se introduce, cu picătura, sub agitare, soluție de permanganat de potasiu 0,5%.

Se va constata că, inițial, culoarea roz a permanganatului dispare, pentru ca apoi să apară un precipitat de culoare brună de dioxid de mangan.

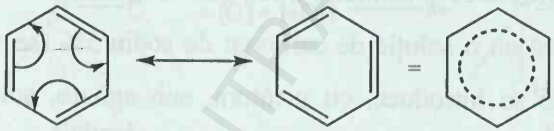
Utilizarea acestei metode de identificare trebuie să țină cont de natura compusului nesaturat supus analizei, deoarece există substanțe organice, altele decât cele care au în structură legături duble, care, oxidate în prezența unor soluții de permanganat de potasiu, determină decolorarea agentului de oxidare. De asemenea, există compuşi organici cu legătură dublă care nu dau această reacție, datorită împiedicării sterice (Jurcă şi colab., 1984).

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VI.2. Hidrocarburi aromatice – reacții de identificare

Hidrocarbirile aromatice sau arenele sunt compuşi organici care conțin cel puțin un ciclu în structura căruia legăturile duble şi simple între cei şase atomi de carbon alternează (ciclu benzenic). Cea mai simplă hidrocarbură din această clasă este benzenul.

Gradul de nesaturare ridicat (raport H:C mic) ar presupune o reactivitate sporită. Cu toate acestea, benzenul, de exemplu, este stabil din punct de vedere chimic şi, în plus, participă la reacții de substituție (halogenare, nitrare, sulfonare, alchilare, acilare), reacții care sunt caracteristice compuşilor saturați. Aceste comportări sunt datorate stabilizării ciclului prin delocalizarea şi distribuția egală a electronilor π între cei şase atomi de carbon care formează o trienă ciclică (ciclohexatrienă). Delocalizarea electronilor π se poate ilustra printr-un cerc plasat în interiorul ciclului format din cei şase atomi de carbon.



Arenele pot fi mononucleare (au în structura lor un singur ciclu) sau polinucleare (au în structura lor mai multe cicluri).

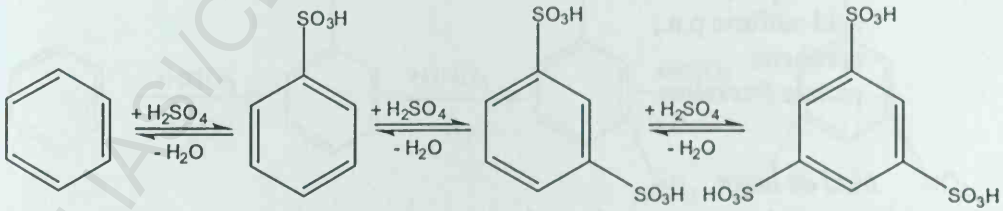
VI.2.1. Reacția de sulfonare

Sulfonarea hidrocarburilor aromatice este procesul chimic care conduce la obținerea de acizi sulfonici aromatici (acizi arilsulfonici), a căror tărie este comparabilă cu a acizilor minerali.

Agenții de sulfonare a hidrocarburilor aromatice cel mai frecvent utilizați sunt: trioxidul de sulf (agent electrifil foarte reactiv), acidul sulfuric concentrat sau o soluție de trioxid de sulf în acid sulfuric concentrat („oleum"). În cazul utilizării acidului sulfuric concentrat, reacția generală de sulfonare este:

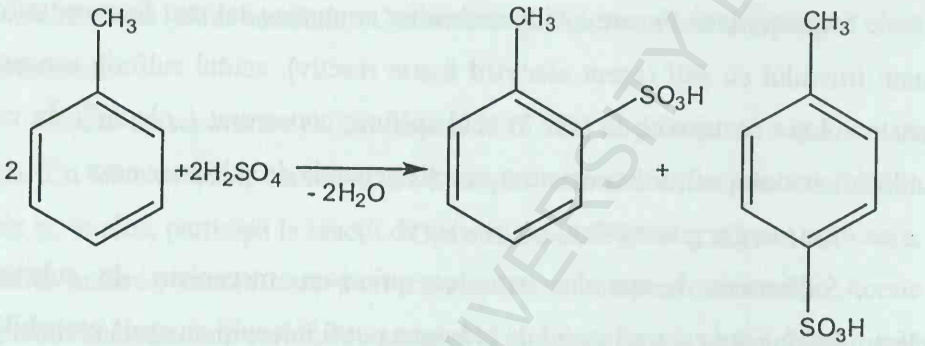
$$Ar\text{-}H + H_2SO_4 \rightleftharpoons Ar\text{-}SO_3H + H_2O$$

Sulfonarea benzenului are loc printr-un mecanism de substituție electrofilă, în care cei șase atomi de hidrogen pot fi înlocuiți cu egală probabilitate (Badea, 1973). Reacția are loc la cald, sub acțiunea acidului sulfuric concentrat rezultând acid benzensulfonic. În condiții energice (temperatură și acid sulfuric concentrat), sulfonarea poate continua, rezultând acid m-benzen disulfonic și acid m, m' benzen trisulfonic (datorită preexistenței în moleculă a grupării sulfonice, substituent de ordinul II care va diminua activitatea nucleului benzenic, preferențial în pozițiile o și p și, ca urmare, substituția se va petrece în pozițiile m și m'):



benzen — acid benzen sulfonic — acid m-benzen disulfonic — acid m, m'-benzen trisulfonic

Sulfonarea toluenului, la cald, conduce la obținerea unui amestec de acizi toluen sulfonici (radicalul metil, substituent de ordinul I, preexistent în moleculă, mărește reactivitatea nucleului aromatic, comparativ cu benzenul, preferențial în pozițiile o și p și, ca urmare, substituția va avea loc în aceste poziții):



toluen acid o-toluen sulfonic acid p-toluen sulfonic

În condiții energice, sulfonarea toluenului poate continua, rezultând acizi toluen disulfonici și toluen trisulfonici.

Reactivi și materiale necesare:

- benzen p.a.;
- toluen p.a.;
- acid sulfuric p.a.;
- eprubete;
- pahare Berzelius.

Mod de lucru

În două eprubete diferite, se introduc 0,1 - 1 ml benzen, respectiv toluen, peste care se adaugă câte 3 ml acid sulfuric concentrat (se introduce acid sulfuric în exces, deoarece unul din produșii reacției de sulfonare este apa ce duce la

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

diluția acidului). Eprubetele se încălzesc timp de 10 minute pe o baie de apă la fierbere, sub agitare, fără ca amestecurile din eprubete să fiarbă. În continuare, eprubetele se răcesc într-un pahar cu apă rece.

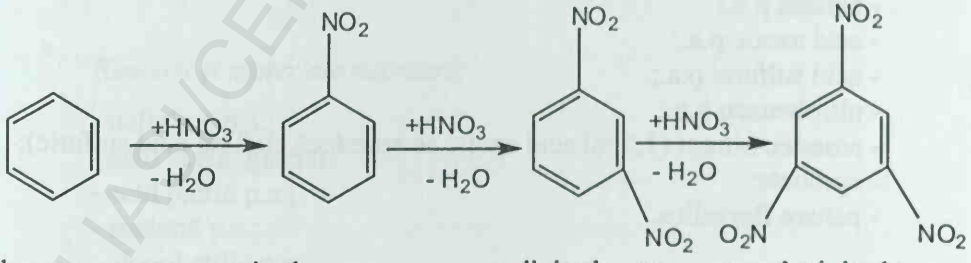
Se observă că amestecul care conține acid benzensulfonic se separă în două straturi, un strat apos de acid sulfuric și un altul de acid benzensulfonic, greu solubil în acidul sulfuric diluat de apa de reacție.

Sulfonarea toluenului conduce la obținerea unui amestec de acid o-toluensulfonic (în proporție mai mică) și acid p-toluensulfonic, ambii solubili în acidul sulfuric diluat de apa rezultată din reacție.

VI.2.2. Reacția de nitrare

Reacția de nitrare directă cu acid azotic decurge ușor în seria aromatică printr-un mecanism de substituție electrofilă. În anumite reacții de nitrare, este utilizat un amestec de acizi azotic și sulfuric (amestec nitrant), în proporții și concentrații care variază de la caz la caz.

Benzenul reacționează cu acidul azotic concentrat, conducând la formarea nitrobenzenului.



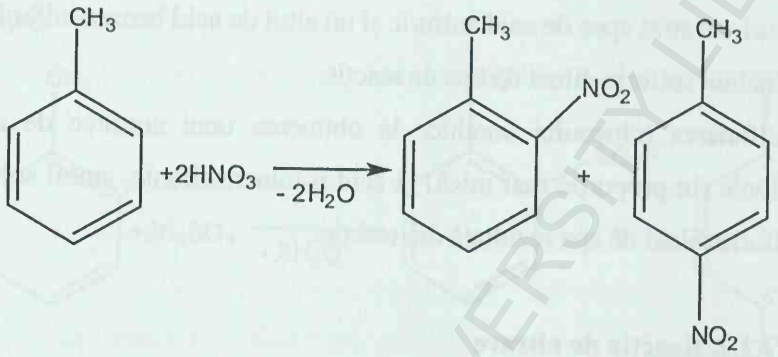
benzen nitrobenzen m-dinitrobenzen m, m'-trinitrobenzen

Gruparea nitro este substituent de ordinul II. Introducerea unei a doua grupe nitro necesită condiții mai energice de reacție. În acest sens, nitrarea se

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

realizează cu amestec nitrant, prin menținerea la cald un timp mai îndelungat a amestecului de reacție.

Reacția de nitrare a toluenului conduce la obținerea unui amestec de o-nitrotoluen și p-nitrotoluen:



toluen o-nitrotoluen p-nitrotoluen

Nitrarea este condusă în aceleași condiții ca în cazul benzenului. Compușii de nitrare rezultați sunt lichide cu aspect uleios, de culoare gălbuie și miros caracteristic compușilor nitroaromatici.

Reactivi și materiale necesare:

- benzen p.a.;
- acid azotic p.a.;
- acid sulfuric p.a.;
- nitrobenzen p.a.;
- amestec nitrant (1,5 ml acid azotic se amestecă cu 2 ml acid sulfuric);
- eprubete;
- pahare Berzelius.

Mod de lucru

Într-o eprubetă, se introduc 0,5 ml benzen și 5 ml acid azotic concentrat. După încălzirea amestecului timp de câteva minute, conținutul eprubetei se

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

introduce într-un pahar Berzelius în care se află 15 ml apă distilată. Se observă separarea nitrobenzenului, lichid de culoare slab gălbuie, mai dens decât apa, cu miros specific de migdale amare.

Nitrobenzenul poate fi nitrat în continuare cu amestec nitrant. Astfel, peste amestecul nitrant proaspăt preparat (2,5 ml), înainte ca acesta să se răcească, se adaugă 1 ml nitrobenzen. Amestecul de reacție rezultat se încălzește pe baie de apă timp de 15 minute, după care se răcește și se introduce într-un volum de apă rece de patru ori mai mare (aproximativ 15 ml). Se observă separarea m-dinitrobenzenului care cristalizează.

VI.2.3. Reacția de formare a picraților

Hidrocarburile aromatice, în special cele polinuclerare, formează cu ușurință picrați cristalini, care sunt săruri ale acidului 2,4,6-trinitrofenol (acid picric). Picrații au puncte de topire caracteristice, motiv pentru care pot servi la identificarea hidrocarburilor respective (Jurcă și colab., 1984).

Picrații sunt compuși labili, ei putând fi ușor descompuși în prezența bazelor.

Reactivi și materiale necesare:

- naftalină p.a.;
- acid acetic glacial;
- acid picric p.a.;
- acetonă p.a.;
- alcool etilic p.a.;
- amoniac, soluție concentrată;
- eprubete;
- pahare Berzelius.

BCU - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mod de lucru

Se prepară, la cald, o soluție concentrată de naftalină în acetonă. Într-o eprubetă se introduc 0,5 ml din această soluție și 1,5 ml soluție saturată de acid picric în acetonă (la temperatura de 40°C). Amestecul rezultat se fierbe timp de 1-2 minute, după care se răcește. Se va constata că, prin răcire, se separă picratul naftalinei sub formă de ace de culoare galbenă, cu punctul de topire 149°C.

Picratul naftalinei se filtrează, se spală pe filtru cu câteva picături de alcool după care se introduce într-o eprubetă. Peste substanța solidă se adaugă 3-5 ml apă distilată și 1 ml soluție concentrată de amoniac. Amestecul se încălzește în apă fierbinte (50 - 60°C), sub agitare continuă, observând dispariția cristalelor aciculare de picrat și apariția naftalinei. Prezența naftalinei se recunoaște după mirosul caracteristic. Lichidul se colorează în galben, datorită formării picratului de amoniu. După 5-10 minute amestecul se filtrează printr-o pâlnie Bűchner pe care se plasează o hârtie de filtru umectată cu apă distilată. Naftalina rămasă pe filtru se spală cu apă distilată care conține amoniac.

VI.3. Compuși hidroxilici - reacții de identificare

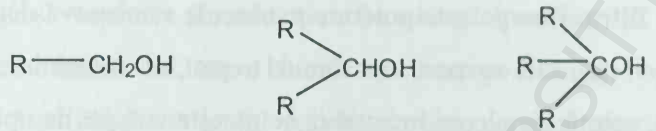
Compușii hidroxilici sunt derivați funcționali care rezultă prin înlocuirea unuia sau mai multor atomi de hidrogen dintr-o catenă hidrocarbonată cu unul sau mai mulți radicali hidroxil sau oxidril(–OH).

După starea de hibridizare a atomului de carbon de care se leagă gruparea funcțională, compușii hidroxilici pot fi: alcooli (gruparea funcțională oxidril este legată de un atom de carbon hibridizat sp^3, care aparține catenei unui alcan sau

BCU MASICENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

izoalcan, porțiunii saturate a unei alchene sau catenei laterale a unei arene), enoli (compuși hidroxilici în care grupa oxidril este legată de un atom de carbon hibridizat sp^2, care aparține unei legături duble) sau fenoli (gruparea hidroxil este legată de un atom de carbon hibridizat sp^2 dintr-un nucleu aromatic).

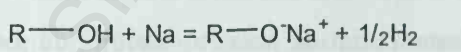
După natura atomului de carbon de care se leagă gruparea hidroxil deosebim alcooli primari, alcooli secundari și alcooli terțiari:

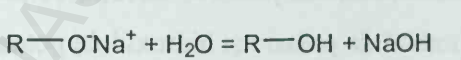


alcool primar alcool secundar alcool terțiar

VI.3.1. Reacția cu metalele alcaline

Reacția cu metalele alcaline evidențiază caracterul slab acid al compușilor hidroxilici, fiind una din reacțiile caracteristice ce poate fi utilizată pentru identificarea acestora. Alcoolii, fenolii și enolii reacționează cu metalele alcaline care înlocuiesc hidrogenul din grupa funcțională (hidrogenul hidroxilic, activ), conducând la formarea de alcoxizi (alcoolați), fenoxizi (fenolați) și respectiv enolați, substanțe cu caracter ionic, și hidrogen, ușor identificabil. Compușii rezultați reacționează cu apa, eliberând combinația hidroxilică și metalul alcalin sub formă de hidroxid:





Reactivi și materiale necesare:

- alcool (etilic sau metilic) absolut;
- sodiu metalic;

BCU IAȘI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- soluție fenolftaleină;
- eprubete;
- pahare Berzelius.

Mod de lucru

Într-o eprubetă curată și uscată, se introduc 4 ml alcool absolut (etilic sau metilic), și o bucățică de sodiu metalic, proaspăt tăiată, curățată de oxid și uscată cu hârtie de filtru. Reacția este puternic exotermă; se observă degajarea bulelor de hidrogen și, sub agitare, consumul treptat al metalului. După terminarea reacției, soluția de alcoxid rezultată se răcește sub jet de apă de la robinet.

Dacă soluția este concentrată, alcoxidul, greu solubil în alcool anhidru, va precipita (dacă soluția nu este suficient de concentrată, pentru a se observa precipitarea alcoxidului, aceasta se poate evapora pentru îndepărtarea excesului de alcool). Soluția se diluează în continuare cu 5-6 ml apă distilată, constatându-se dizolvarea alcoxidului (se regenerează alcoolul inițial și mediul capătă caracter bazic, din cauza hidroxidului de sodiu format). Cu ajutorul fenolftaleinei, se pune în evidență alcalinitatea soluției datorată hidrolizei alcoxidului.

VI.3.2. Reacția cu reactivul Nessler

Reactivul Nessler (tetraiodomercuriat de potasiu - soluție de iodură de mercur 1,4%, în soluție apoasă de iodură de potasiu și hidroxid de potasiu) este utilizat pentru identificarea alcoolilor primari, secundari și terțiari. Alcoolii primari și secundari reduc reactivul Nessler la mercur metalic, comportare care nu se manifestă la alcoolii terțiari.

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Reactivi şi materiale necesare:

- alcooli primar, secundar şi terţiar;
- reactiv Nessler;
- eprubete.

Mod de lucru

În trei eprubete diferite se introduc câte 1-2 ml alcool primar, alcool secundar şi respectiv alcool terţiar. Se adaugă apoi câte 1-2 ml reactiv Nessler şi se fierbe amestecul, într-o baie de apă, timp de 2 minute.

Analizând conţinutul eprubetelor, se constată apariţia unui precipitat negru de mercur metalic, în eprubetele cu alcooli primar şi secundar, şi lipsa precipitatului, în eprubeta cu alcool terţiar.

VI.3.3. Reacţii de oxidare

Reacţiile de oxidare pot servi în chimia analitică pentru identificarea alcoolilor primari, secundari şi terţiari.

Alcoolii primari şi secundari participă la reacţii de oxidare, în condiţii blânde, conducând la formarea de aldehide, respectiv cetone. În condiţii energice, alcoolii primari se pot oxida până la acizi carboxilici.

Alcoolii terţiari nu participă la reacţii de oxidare decât în condiţii foarte energice, când are loc scindarea unor legături între atomi de carbon şi obţinerea unor specii chimice cu număr mai mic de atomi de carbon decît alcoolul terţiar de plecare.

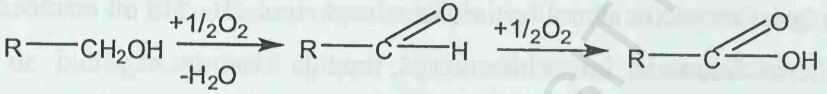
Reacţiile de oxidare sunt importante din punct de vedere analitic pentru identificarea alcoolilor primari, secundari şi terţiari.

BCU IAŞI / CULTURAL UNIVERSITY LIBRARY

VI.3.3.1. Reacția de oxidare cu dicromat de potasiu

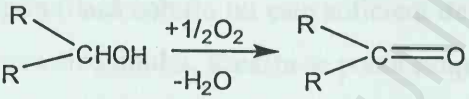
În prezența unor agenți de oxidare obișnuiți, cum ar fi dicromatul de potasiu în mediu de acid sulfuric, alcoolii primari sunt oxidați la aldehide (condiții blânde) sau acizi carboxilici (condiții energice) (Jurcă și colab., 1984)

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4H_2O + 3/_2O_2$$



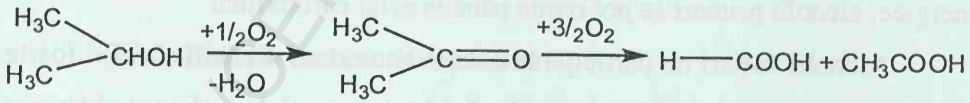
alcool primar — aldehidă — acid carboxilic

Oxidarea blândă a alcoolilor secundari conduce la obținerea de cetone:



alcool secundar — cetonă

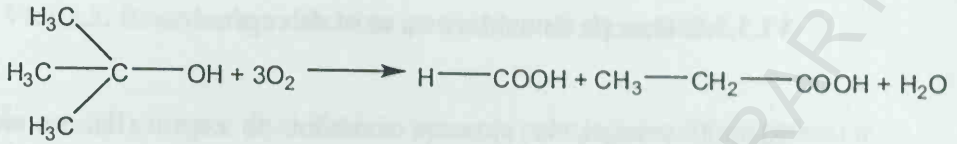
În condiții energice, prin oxidarea alcoolilor secundari, se formează acizi organici cu număr mai mic de atomi de carbon în moleculă față de alcoolul de la care s-a plecat:



alcool izopropilic — acetonă — acid formic — acid acetic

Alcoolii terțiari sunt stabili în condiții blânde de oxidare În condiții energice, catena se scindează și rezultă acizi organici cu număr mai mic de atomi de carbon în moleculă, comparativ cu alcoolul supus oxidării:

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



alcool butilic terțiar acid formic acid propionic

Reactivi și materiale necesare:

- alcool etilic;
- alcool izopropilic;
- alcool butilic terțiar;
- dicromat de potasiu;
- acid sulfuric;
- reactiv Schiff;
- eprubete.

Mod de lucru

În trei eprubete diferite, se introduce câte 1 ml alcool etilic, alcool izopropilic și respectiv alcool butilic terțiar, peste care se adaugă câțiva mililitri soluție dicromat de potasiu și 1 ml acid sulfuric diluat. Amestecul se încălzește treptat și se constată că alcoolii etilic și izopropilic se transformă în aldehidă acetică și respectiv acetonă, care se recunosc după mirosurile plăcute, caracteristice, sau după culoarea roz pe care o dau cu reactivul Schiff (fucsină decolorată cu dioxid de sulf).

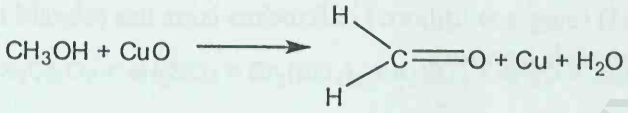
Alcoolul terțiar rămâne nemodificat din cauza stabilității sale în condiții blânde de oxidare.

Oxidarea alcoolilor la acizii corespunzători se realizează în condiții mai energice și este indicată de modificarea culorii portocalii a dicromatului de potasiu în verde, modificare ce indică sfîrșitul reacției de oxidare.

BCU "SPIRU HARET" UNIVERSITY LIBRARY

VI.3.3.2. Reacția de oxidare cu oxid de cupru

Alcoolii primari, în prezența oxidului de cupru (II), se oxidează conducând la obținerea aldehidelor corespunzătoare:



metanol formaldehidă

Reactivi şi materiale necesare:

- alcool metilic p.a.;
- reactiv Schiff (fucsină decolorată cu dioxid de sulf);
- fir din cupru;
- eprubete.

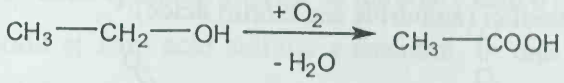
Mod de lucru

Într-o eprubetă uscată, se introduc 2-3 ml alcool metilic. Se înroşeşte în flacăra oxidantă a unui bec de gaz un fir din cupru, până când acesta se acoperă cu un strat de oxid de cupru. Sârma de cupru fierbinte se introduce în alcoolul metilic din eprubetă. Se constată că firul din cupru se înroşeşte, datorită reducerii oxidului de cupru de pe suprafața sa, iar alcoolul metilic se oxidează la formaldehidă, care poate fi pusă în evidență prin reacția caracteristică pe care o dă cu reactivul Schiff.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VI.3.3.3. Reacția de oxidare cu permanganat de potasiu

În condiții energice de oxidare, în prezența permanganatului de potasiu în mediu puternic bazic (viteză de oxidare și selectivitate bune), alcoolul etilic se transformă în acid acetic.



alcool etilic acid acetic

Reactivi și materiale necesare:

- alcool etilic p.a.;
- hidroxid de sodiu sau potasiu 1N;
- permanganat de potasiu pa;
- eprubete.

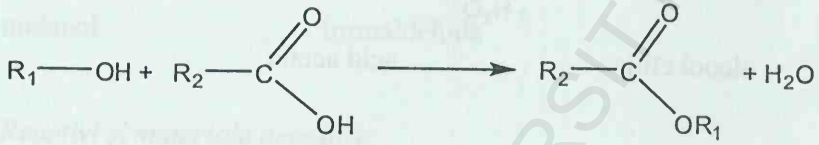
Mod de lucru

Într-o eprubetă curată și uscată, se introduce o cantitate mică de permanganat de potasiu solid, câțiva ml apă distilată (pentru ca reacția să fie eficientă) și 2-3 ml alcool etilic. Se fierbe conținutul eprubetei timp de 2-3 minute după care se adaugă 3 ml hidroxid de sodiu sau potasiu 1N. Se atașează la eprubetă un tub din sticlă recurbat și se continuă încălzirea. Se va constata degajarea acidului acetic după mirosul caracteristic al acestuia, după culoarea roșie a hârtiei de turnesol sau prin introducerea capătului liber al tubului recurbat într-o eprubetă în care se află o soluție slab alcalină cu indicator acido-bazic (fenolftaleină).

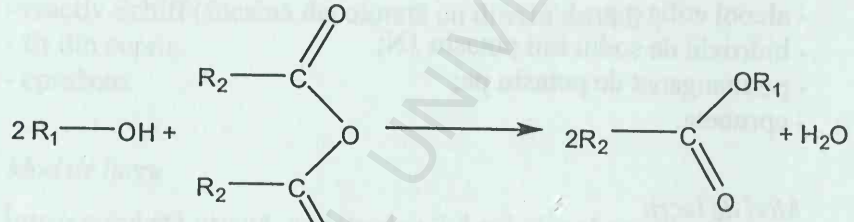
BCU IAȘI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VI.3.4. Reacția de esterificare (acilare)

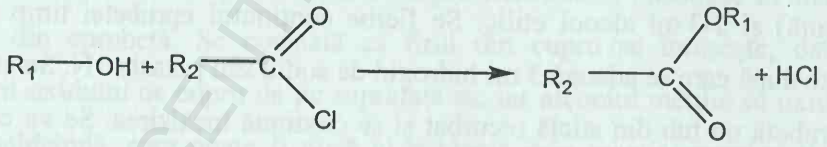
Reacția de acilare constă în înlocuirea atomilor de hidrogen funcționali (hidroxilici) cu radicali acil, rezultând compuși organici care se numesc *esteri*. Agenții de acilare pot fi acizi carboxilici sau, cel mai adesea, derivați funcționali ai acizilor carboxilici (anhidride sau cloruri acide):



acid carboxilic



anhidridă



clorură acidă

Esterii rezultați pot fi evidențiați calitativ prin determinarea unor constante fizice sau prin reacții specifice.

Reactivi și materiale necesare:

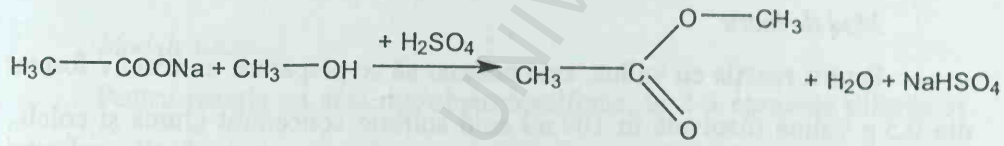
- alcool etilic p.a.;

BCU "ASIC CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

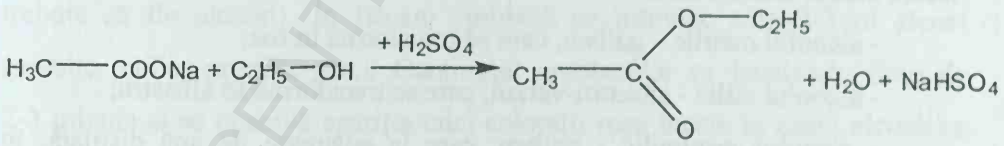
- alcool metilic p.a.;
- acetat de sodiu p.a.;
- acid sulfuric p.a.;
- eprubete.

Mod de lucru

În două eprubete diferite, se introduce câte o cantitate mică de acetat de sodiu solid şi 1 ml acid sulfuric concentrat. În una din eprubete se introduc 2 ml alcool metilic şi în cealaltă 2 ml alcool etilic. Conținutul eprubetelor se încălzeşte cu atenție şi se constată degajarea unor mirosuri specifice de fructe, dovadă a prezenței esterilor metilic (miros de adezivi) şi respectiv etilic (miros dulceag de pere) ai acidului acetic. Au loc următoarele reacții chimice:



acetat de sodiu metanol acetat de metil



acetat de sodiu etanol acetat de etil

VI.3.5. Reacții de culoare

Alcoolii dau reacții de culoare caracteristice, în prezența unor substanțe cum ar fi valina (acid α-amino izovalerianic) sau acidul diazobenzensulfonic.

BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VI.3.5.1. Reacția cu valina

Reactivi şi materiale necesare:

- valină p.a.;
- acid sulfuric p.a.;
- acid sulfanilic p.a.;
- acid clorhidric p.a.;
- azotit de sodiu p.a.;
- alcool metilic p.a.;
- alcool etilic p.a.;
- alcool propilic p.a.;
- hidroxid de sodiu p.a.;
- eprubete.

Mod de lucru

Pentru reacția cu valina, este necesar să se preparare un reactiv format din 0,5 g valină dizolvată în 100 ml acid sulfuric concentrat (Jurcă şi colab., 1984). Se introduc într-o eprubetă 1,5 ml din reactivul de mai sus, 0,5 ml alcool şi 0,5 ml apădistilată. Se va constata apariția unei colorații caracteristice pentru fiecare alcool testat. Astfel:

- alcoolul metilic – galben, care se transformă în roz;

- alcoolul etilic - albastru-verzui, care se transformă în albastru;

- alcoolul n-propilic - galben, care la adăugare de apă distilată, în picături, devine roşu - purpuriu;

- alcoolul normal butilic - galben-portocaliu, care la adăugare de apă distilată, în picături, se schimbă treptat în roşu-violet;

- alcoolii terțiari – portocaliu, care, la adăugare de apă distilată în picături, devine roşu-violet;

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- alcoolul izoamilic - roşu, care, la adăugare de apă în picături, devine roşu-violet.

VI.3.5.2. Reacţia cu acidul diazobenzensulfonic

Reactivi şi materiale necesare:

- acid sulfanilicp.a.;
- azotit de sodiu p.a.;
- acid clorhidric p.a.;
- alcool metilic p.a.;
- alcool etilic p.a.;
- alcool propilic p.a.;
- hidroxid de sodiu p.a.;
- eprubete.

Mod de lucru

Pentru reacţia cu acid diazobenzensulfonic, în 2-3 eprubete diferite se introduc câte 2 ml amestec dintre reactivii Rosenthaler I (1 g acid sulfanilic dizolvat în 150 ml apă distilată şi 50 ml HCl, 5N) şi Rosenthaler II (azotit de sodiu 7%), în raportul 4:1. Amestecul se alcalinizează cu NaOH 20% (pH-ul trebuie să fie alcalin). În fiecare eprubetă se introduc câte 2-3 ml alcool (metilic, etilic, propilic etc.). Conţinutul eprubetelor se încălzeşte timp de 2-3 minute şi se observă apariţia unei colorații roşu închis în cazul alcoolilor uşor solubili şi roz deschis în cazul celor greu solubili.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VI.3.6. Reacții specifice

VI.3.6.1. Reacția etanolului cu iodul în mediu alcalin

Această reacție poate fi utilizată pentru identificarea alcoolilor care au în structura lor o grupare metil legată de un atom de carbon primar sau secundar de care este atașată gruparea funcțională hidroxil.

În soluție alcalină, iodul se trece în hipoiodit, oxidant puternic, care transformă alcoolii primari în aldehide și alcoolii secundari în cetone. În cazul particular al alcoolului etilic, acesta este oxidat, în condițiile menționate la aldehidă acetică. Dacă hipoioditul este în exces, aldehida acetică se transformă în triiod-acetaldehidă care, în mediu alcalin, se scindează conducând la iodoform, după următoarele reacții:

$$I_2 + 2NaOH = NaI + NaIO + H_2O$$

hipoiodit de sodiu

$$H_3C-COONa + HO-CH_3 + NaIO = H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + NaI + H_2O$$

acetaldehidă

$$H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + NaIO = I_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + 3NaOH$$

triiodacetaldehidă

$$I_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-H + NaOH = CHI_3 + HCOONa$$

iodoform

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Reactivi şi materiale necesare:

- alcool etilic p.a.;
- soluţie de iod;
- hidroxid de sodiu sau potasiu p.a.;
- eprubete;
- baie de apă.

Mod de lucru

Într-o eprubetă, se introduc 2-3 ml alcool etilic şi 2-3 ml apă distilată. Soluţia obţinută se încălzeşte într-o baie de apă la o temperatură în jur de 60°C, după care se adaugă 0,5-1 ml soluţie de iod (2 g iod şi 5 g iodură de potasiu se dizolvă într-o cantitate mică de apă distilată, după care soluţia se aduce la 100 ml) şi cu picătura, până la dispariţia coloraţiei iodului, o soluţie alcalină 5% (hidroxid de sodiu sau hidroxid de potasiu). Formarea iodoformului se recunoaşte după apariţia unui precipitat de culoare galbenă deschis, cu miros caracteristic de medicament.

Experimentul mai poate fi condus prin alcalinizarea în exces a alcoolului etilic, încălzirea amestecului la temperatura de aproximativ 60°C şi tratarea cu soluţie de iod în iodură de potasiu, până la coloraţie galbenă persistentă. Alcalinizarea suplimentară determină apariţia cristalelor de iodoform cu miros specific.

VI.3.6.2. Reacţia de deshidratare a glicerinei

În principiu, reacţia se bazează pe proprietatea glicerinei de a se deshidrata în prezenţa sulfaţilor acizi transformându-se în acroleină, aldehidă nesaturată foarte toxică (Abraham şi colab., 2011), care se recunoaşte după

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

mirosul caracteristic, înțepător sau prin reducerea azotatului de argint amoniacal la argint metalic.

Reactivi și materiale necesare:

- glicerină p.a.;
- sulfat acid de potasiu p.a.;
- azotat de argint amoniacal;
- creuzet din porțelan;
- eprubete.

Mod de lucru

Într-o eprubetă sau creuzet din porțelan, se încălzesc aproximativ 1 g sulfat acid de potasiu ($KHSO_4$) și câteva picături de glicerină. Se va constata, după scurt timp, apariția mirosului specific de acroleină.

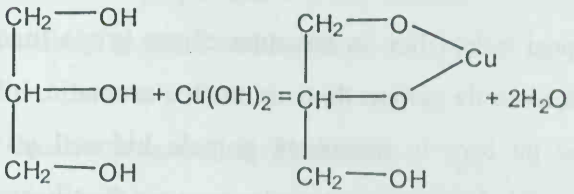
Prezența acroleinei mai poate fi pusă în evidență prin plasarea la gura eprubetei sau deasupra creuzetului a unei hârtii de filtru umectată cu soluție de azotat de argint amoniacal, preparată extemporaneu (peste o soluție apoasă de azotat de argint 5% se adaugă soluție de amoniac 25%, până la dizolvarea precipitatului). Se va observa apariția unei pete negre de argint metalic.

VI.3.6.3. Reacția de recunoaștere a glicerinei cu hidroxid de cupru

Metoda se bazează, în principiu, pe reacția glicerinei cu hidroxidul de cupru, reacție care conduce la formarea gliceratului de cupru, care este un alcoxid de culoare albastră, solubil în apă:

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$CuSO_4 + 2NaOH = Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$



glicerină glicerat de cupru

Reactivi şi materiale necesare:

- glicerină p.a.;
- sulfat de cupru p.a.;
- hidroxid de sodiu sau potasiu p.a.;
- eprubete.

Mod de lucru

Într-o primă etapă, se prepară hidroxidul de cupru, precipitat de culoare albastră, prin tratarea unei soluții apoase de sulfat de cupru 5% cu un mic exces de soluție apoasă de hidroxid de sodiu sau potasiu 5%. Peste precipitatul obținut se adaugă câteva picături de glicerină şi se agită eprubeta până la dispariția precipitatului. Rezultă o soluție de glicerat de cupru, colorată în albastru intens.

Experimentul poate fi repetat prin înlocuirea glicerinei, alcool trihidroxilic, cu etanol. Se va constata că alcoolul etilic nu reacționează cu precipitatul de hidroxid de cupru, ceea ce dovedeşte intensificarea caracterului acid al alcoolilor, odată cu creşterea numărului de grupe hidroxil.

BCU ASIGEFRA UNIVERSITY LIBRARY

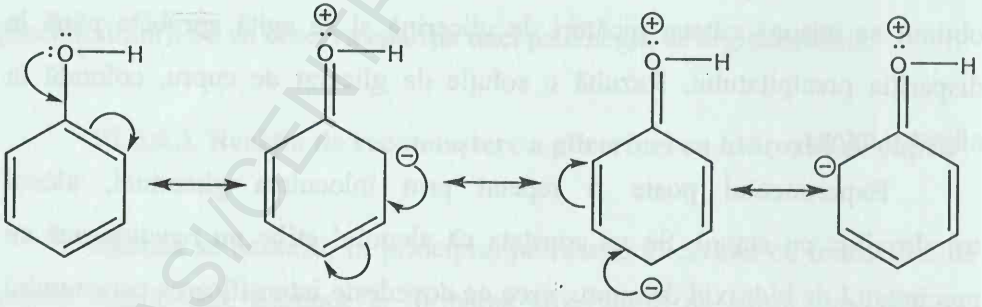
VI.4. Fenoli - reacții de identificare

Fenolii sunt compuși hidroxilici, în structura cărora grupa funcțională hidroxil este legată de un atom de carbon dintr-un nucleu aromatic, hibridizat sp^2. Influențele reciproce pe care le manifestă grupele hidroxil și nucleul aromatic determină proprietăți chimice caracteristice care pot fi utilizate pentru determinarea calitativă a acestor compuși.

Reprezentantul clasei, cu structura cea mai simplă, este fenolul.

VI.4.1. Evidențierea caracterului acid

Fenolii prezintă caracter acid mai pronunțat decât alcoolii. Această comportare este datorată conjugării electronilor neparticipanți de la atomul de oxigen, care aparține grupării funcționale oxidril, cu electronii π din sistemul aromatic, ceea ce determină ionizarea mai accentuată a fenolilor, comparativ cu alcoolii:



Ca urmare a deplasărilor de electroni, legătura dintre atomii de oxigen și hidrogen din gruparea funcțională hidroxil este labilizată și, de aceea, fenolii reacționează nu numai cu metalele alcaline, ci și cu hidroxizii alcalini, conducând la formarea de fenoxizi. Fiind săruri ale unor acizi slabi cu baze tari, fenoxizii

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

metalelor alcaline sunt hidrolizați în soluție apoasă ce prezintă caracter bazic.

Aciditatea grupei hidroxil din structura fenolilor este intermediară între alcoolii alifatici şi acizii carboxilici.

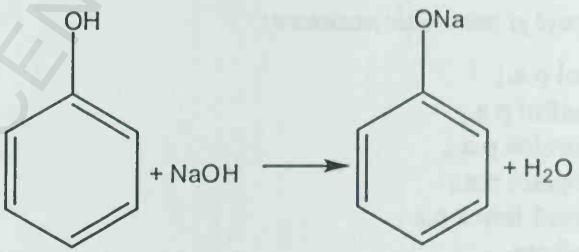
Reactivi şi materiale necesare:

- fenol p.a.;
- rezorcină p.a.;
- hidrochinonă p.a.;
- α-naftol p.a.;
- hidroxid de sodiu p.a.;
- acid sulfuric p.a.;
- eprubete.

Mod de lucru

Cantități mici de fenoli (fenol, rezorcină, hidrochinonă, α-naftol) se introduc în eprubete diferite.

În fiecare eprubetă se introduce, cu picătura, soluție de hidroxid de sodiu 6%, până la dizolvarea completă a fenolului. Rezultă, astfel, fenoxizii corespunzători, compuşi care sunt solubili în apă. În cazul fenolului, are loc următoarea reacție:



fenol fenoxid de sodiu

Fenolii pot fi puşi în libertate din fenoxizii corespunzători prin acidularea soluțiilor limpezi de fenoxizi cu acid sulfuric diluat (1:5); constatăm că soluțiile

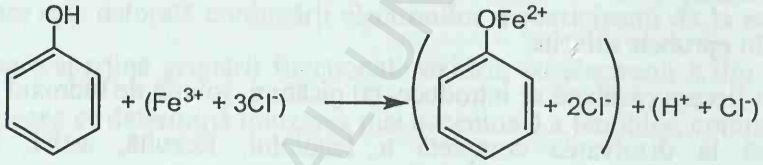
BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

se tulbură, datorită separării fenolilor sub formă de emulsie sau precipitat, în funcție de natura fenolului analizat din punct de vedere al acidității.

VI.4.2. Reacții de culoare

VI.4.2.1. Reacția cu clorura ferică

Reacția se bazează, în principiu, pe proprietatea fenolilor de a reacționa, în soluții neutre sau slab acide, cu soluții diluate de clorură ferică, formând săruri bazice de fier sau combinații complexe colorate specific. Clorura ferică este un oxidant slab, ionul de fier reducându-se din Fe^{3+} în Fe^{2+}. Acestă reacție este caracteristică grupării funcționale hidroxil fenolice (Jurcă şi colab., 1984):



fenol ion complex, colorat

Reactivi şi materiale necesare:

- fenol p.a.;
- α-naftol p.a.;
- rezorcină p.a.;
- pirogalol p.a.;
- clorură ferică p.a.;
- eprubete.

Mod de lucru

În eprubete diferite, se dizolvă în apă distilată câteva cristale de fenoli (fenol, α-naftol, rezorcină, pirogalol). În fiecare eprubetă, se introduc apoi câte

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2 picături dintr-o soluție apoasă de clorură ferică 1%. Se va constata apariția unor colorații caracteristice:

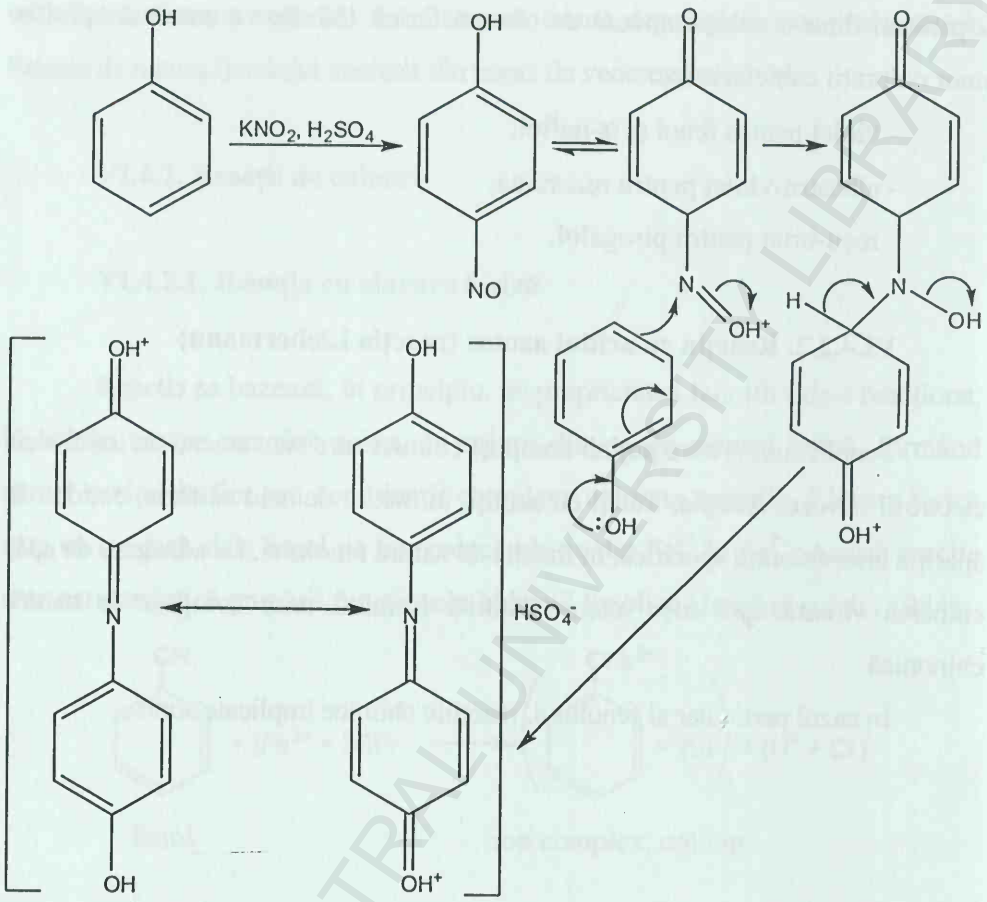
- violet pentru fenol și α-naftol;
- albastru-violet pentru rezorcină;
- roșu-brun pentru pirogalol.

VI.4.2.2. Reacția cu acidul azotos (reacția Liebermann)

Fenolii sunt printre puținii compuși chimici care sunt atacați de ionul slab electrofil nitrozo. Aceștia, tratați cu azotiți, în mediu de acid sulfuric, conduc la apariția unei colorații specifice, în funcție de natura fenolului. La adăugare de apă, culoarea virează spre roșu intens, datorită formării unor compuși de natură chinonică.

În cazul particular al fenolului, reacțiile chimice implicate sunt:

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



{4-[(4-hidroxifenil) imino] ciclohexa-2,5-dien-1-iliden}oxoniu

(culoare albastră în mediu bazic)

Reactivi şi materiale necesare:

- fenol p.a.;
- acid sulfuric p.a.;
- azotit de potasiu p.a.;
- eprubete;
- pahare Berzelius.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mod de lucru

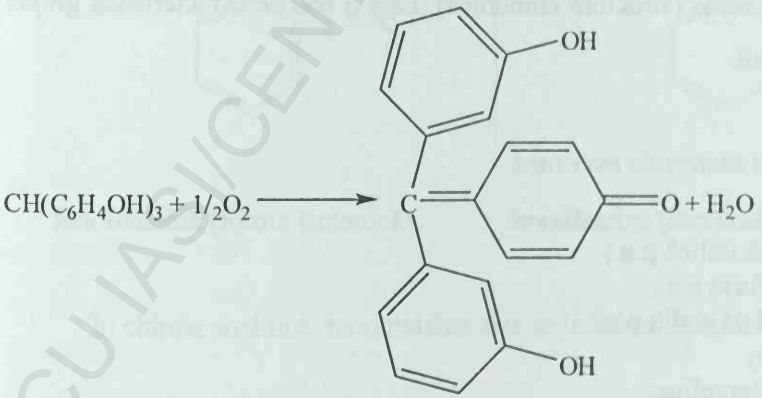
Într-o eprubetă, se dizolvă o cantitate mică de fenol în acid sulfuric concentrat. Peste această soluție se adaugă reactiv Liebermann (azotit de potasiu 5% în acid sulfuric concentrat), constatându-se apariția unei colorații caracteristice fenolului. Dacă se introduce amestecul colorat din eprubetă într-o cantitate mică de apă distilată, se va observa virarea culorii spre roșu, datorită formării unor coloranți cu structură chinonică din clasa indofenolilor.

VI.4.2.3. Reacția aurinelor

Această metodă de identificare a fenolilor constă, în principiu, în tratarea fenolilor cu cloroform şi hidroxid de potasiu, la cald. Din reacție rezultă compuşi cu structură trifenil metanică care se oxidează la aurină, compus hidroxi-chinonic colorat (Jurcă şi colab., 1984). Reacția aurinei este o reacție în care este implicată gruparea funcțională hidroxil:

$$CHCl_3 + 3C_6H_5OH + 3KOH \longrightarrow CH(C_6H_4OH)_3 + 3KCl + 3H_2O$$

cloroform fenol p-trihidroxi-trifenil metan



aurină

BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Reactivi şi materiale necesare:

- fenol p.a.;
- cloroform p.a.;
- hidroxid de potasiu p.a.;
- eprubete.

Mod de lucru

Într-o eprubetă, se introduc cîteva cristale de fenol, aproximativ 2 ml cloroform şi două pelete hidroxid de potasiu. Amestecul se agită şi se fierbe, cu atenţie, timp de cîteva minute pe o baie de apă. Vom constata că lichidul se colorează în roşu, datorită formării aurinei care, în mediu bazic (pH > 6,8), conduce la formarea de fenoxizi.

VI.4.2.4. Reacţia ftaleinelor

Reacţia se bazează, în principiu, pe proprietatea fenolilor de a participa, în anumite condiţii, la reacţii de condensare cu formare de ftaleine, compuşi organici cu structură trifenilmetanică, incolori în mediu acid (structură lactonică), şi colorați în mediu bazic (structură chinonică). Este o reacţie caracteristică grupei funcţionale hidroxil.

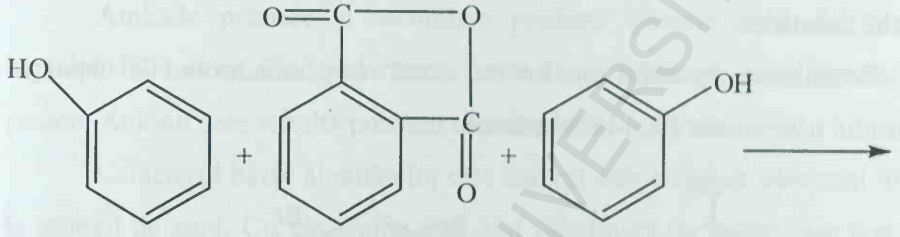
Reactivi şi materiale necesare:

- fenol p.a.;
- anhidridă ftalică p.a.;
- acid sulfuric p.a.;
- hidroxid de sodiu p.a.;
- eprubete;
- pahare Berzelius;
- bec de gaz.

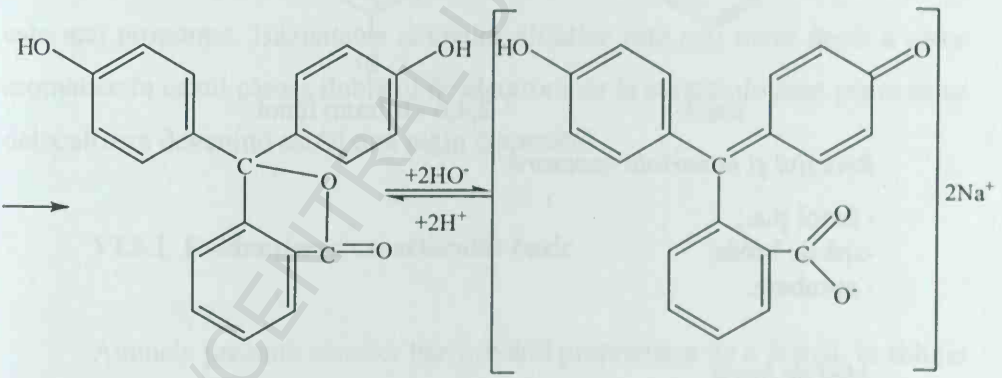
BCU "Ion Creangă" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mod de lucru

Într-o eprubetă, se introduc câteva cristale de fenol, o cantitate mică de anhidridă ftalică şi câteva picături de acid sulfuric concentrat (agent de condensare cu rol deshidratant). Amestecul se încălzeşte cu atenţie la flacăra unui bec de gaz timp de câteva minute, după care se răceşte şi se adaugă, cu picătura, soluţie de hidroxid de sodiu 10%, până la apariţia colorației roşii caracteristice fenolftaleinei în mediu alcalin.



fenol anhidridă ftalică



fenolftaleină (forma lactonică) fenolftaleină (forma chinonică)

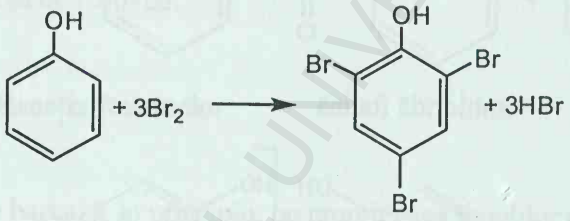
În chimia analitică, fenolftaleina este utilizată ca indicator de pH.

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VI.4.3. Bromurarea fenolilor

Reacția de bromurare este o reacție de substituție la nucleul aromatic care se petrece mai ușor în cazul fenolilor, comparativ cu alte hidrocarburi aromatice, datorită prezenței grupei funcționale hidroxil. Această grupă este substituent de ordinul I care, datorită conjugării electronilor neparticipanți de la atomul de oxigen cu electronii π din nucleul aromatic, activează pozițiile orto și para ale nucleului aromatic.

Bromurarea fenolului are loc cu viteză mare, conducând la obținerea compusului tribromurat 2,4,6-tribromfenol.



fenol 2,4,6 - tribrom fenol

Reactivi și materiale necesare:

- fenol p.a.;
-apă de brom;
- eprubete.

Mod de lucru

Într-o eprubetă, se introduce 1 ml soluție apoasă de fenol 2% și apoi, cu picătura, apă de brom. Se constată apariția unui precipitat alb de tribromfenol cu miros caracteristic. Adăugarea în exces de brom conduce la obținerea derivatului tetrabromurat de culoare galbenă, care poate fi considerat derivat al p-chinonei.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VI.5. Amine

Aminele sunt compuşi organici care conţin în moleculă una sau mai multe grupe amino ($-NH_2$). Pot fi considerate derivaţi ai amoniacului, rezultate prin înlocuirea parţială sau totală a atomilor de hidrogen cu radicali alchil sau aril. După gradul de substituire al azotului, aminele se clasifică în primare, secundare şi terţiare.

Aminele primare şi secundare prezintă caracter acid slab datorită legăturii N-H care, fiind polarizată, poate să se scindeze, cu eliberarea unui proton. Anionii care rezultă prezintă caracter bazic puternic.

Caracterul bazic al aminelor este datorat dubletului de electroni liber de la atomul de azot. Cu cât amina este mai substituită de grupe care manifestă efecte inductive pozitive (respingătoare de electroni), cu atît caracterul bazic este mai pronunţat. Bazicitatea aminelor alifatice este mai mare decât a celor aromatice în cazul cărora dubletul de electroni de la atomul de azot poate să se delocalizeze devenind astfel mai puţin disponibil.

VI.5.1. Evidenţierea caracterului bazic

Aminele prezintă caracter bazic având proprietatea de a forma, în soluţie apoasă, hidroxizi complet ionizaţi:

$$R-NH_2 + HOH \rightleftharpoons R-NH_3^+ + HO^-$$

Aminele alifatice sunt baze mai tari decât amoniacul în timp ce aminele aromatice sunt mai slabe. Caracterul bazic se determină prin acţiunea acizilor asupra aminelor sau cu ajutorul indicatorilor.

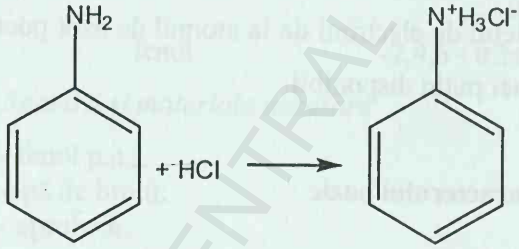
BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Reactivi şi materiale necesare:

- anilină p.a.;
- acid clorhidric p.a.;
- soluţie indicator metilorange;
- eprubete.

Mod de lucru

Într-o eprubetă curată şi uscată, se introduc 2 ml soluţie acid clorhidric diluat şi o picătură de metilorange, pentru a evidenţia aciditatea soluţiei, prin colorarea acesteia în roşu. La adăugarea câtorva picături de anilină, se va constata modificarea culorii în galben, virajul fiind datorat modificării pH-ului. Această comportare dovedeşte caracterul bazic al anilinei care în soluţie se transformă în clorhidrat de anilină.



anilină clorhidrat de anilină

VI.5.2. Reacţia cu acidul azotos (Jurcă şi colab., 1984)

Reacţia cu acidul azotos conduce la produşi diferiţi în funcţie de natura aminelor.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• **Reacția aminelor primare cu acidul azotos**

Aminele alifatice primare reacționează cu acidul azotos, conducând la obținerea alcoolului corespunzător:

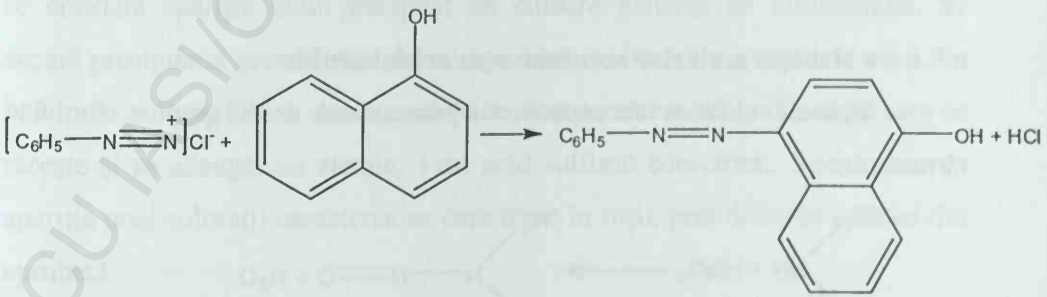
Deoarece reacția este cantitativă, în funcție de volumul de azot eliminat, poate fi evaluată cantitatea de amină primară.

Aminele aromatice primare reacționează cu acidul azotos în mediu acid, formând săruri de diazoniu care sunt stabile la temperatura de 0°C, dar se descompun cu eliberare de azot în stare gazoasă, la temperatura camerei:

anilină clorură de benzendiazoniu

Reactivitatea importantă a sărurilor de diazoniu face ca acestea să fie utilizate ca produse intermediare în sinteza multor substanțe organice. Sărurile de diazoniu pot fi identificate în mediu bazic, prin cuplare cu fenoli, sau în mediu acid, prin cuplare cu amine aromatice terțiare în soluție acidă. Aceste reacții sunt utilizate în industria coloranților.

Clorura de benzendiazoniu poate participa la o reacție de cuplare cu α-naftolul, conducând la obținerea unui compus de culoare roșie, care este colorant azoic (conține grupa cromoforă azo):



BCU IAȘI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Reactivi şi materiale necesare:

- anilină p.a.;
- acid clorhidric p.a.;
- azotit de sodiu p.a.;
- α-naftol p.a.;
- hidroxid de sodiu p.a.;
- eprubete.

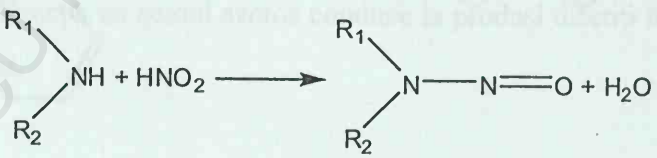
Mod de lucru

Reacția de diazotare se efectuează la temperaturi scăzute, în jurul valorii de 0°C.

Într-o eprubetă, se introduc 0,5 ml anilină, 2 ml acid clorhidric concentrat şi o cantitate mică de apă distilată, care are rolul de a dizolva clorhidratul de anilină care se formează. Acidul azotos necesar reacției de diazotare este instabil şi, de aceea, se prepară extemporaneu. Pentru aceasta, după răcire, în soluția de clorhidrat de anilină se adaugă câteva picături dintr-o soluție de azotit de sodiu, care va conduce la formarea acidului azotos ce va realiza diazotarea. Soluția sării de diazoniu, răcită, se tratează cu o soluție de α-naftol în hidroxid de sodiu, introdusă în picături şi sub agitare. Se va constata apariția unui precipitat de culoare roşie.

• **Reacția aminelor secundare cu acidul azotos**

Aminele alifatice secundare reacționează cu acidul azotos, formând nitrozamine:



BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

nitrozamină

Nitrozaminele pot fi identificate cu ajutorul fenolului în mediu de acid sulfuric (reacția Lieberman)

Aminele aromatice secundare reacționează cu acidul azotos, conducând la obținerea de N-nitrozo derivați, compuți insolubili în amestecul de reacție.

Reactivi şi materiale necesare:

- difenilamină p.a.;
- alcool etilic p.a.;
- acid clorhidric p.a.;
- acid sulfuric p.a.;
- azotit de sodiu p.a.;
- fenol p.a.;
- eprubete.

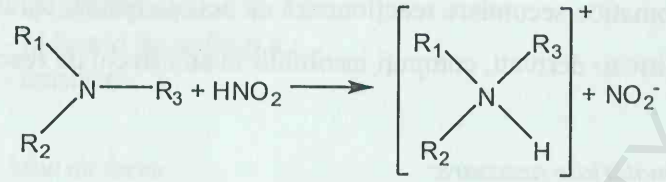
Mod de lucru

Într-o eprubetă, se introduc 1 g difenilamină şi 3 ml alcool etilic. Eprubeta cu amestec se încălzeşte până la dizolvarea aminei secundare după care se adaugă soluție de azotit de sodiu (0,5 g azotit de sodiu dizolvat într-un ml apă distilată). Se răceşte eprubeta (pentru racire rapidă se poate folosi amestec de gheață şi clorură de sodiu: 30 g clorură de sodiu + 100 g gheață) şi se constată apariția unui precipitat de culoare galbenă de nitrozamină. Se separă precipitatul prin filtrare. Într-o eprubetă, se introduc o cantitate mică din precipitat şi 0,5 g fenol. Amestecul se încălzeşte câteva secunde, după care se răceşte şi se adaugă, cu atenție, 1 ml acid sulfuric concentrat. Se va observa apariția unei colorații caracteristice care trece în roşu, prin diluarea soluției din eprubetă.

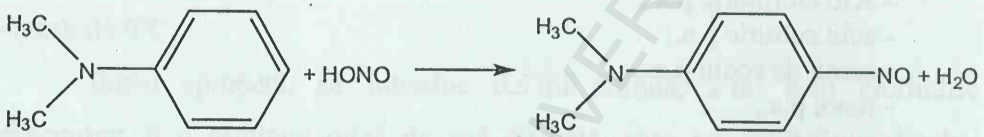
BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• **Reacția aminelor terțiare cu acidul azotos**

Aminele alifatice terțiare reacționează cu acidul azotos, produșii de reacție fiind săruri cuaternare de amoniu:



Aminele terțiare mixte formează cu acidul azotos p-nitrozoderivații corespunzători.



N-dimetilanilină p-nitrozodimetil-anilină

Aminele terțiare aromatice formează, de asemenea, nitrozoderivați, rezultați prin substituția electrofilă a grupării nitrozo la nucleul aromatic.

Reactivi și materiale necesare:

- dimetilanilină p.a.;
- azotit de sodiu p.a.;
- acid clorhidric p.a.;
- hidroxid de sodiu p.a.;
- eter etilic p.a.;
- pâlnie de separare;
- cristalizor;
- eprubete.

Mod de lucru

Într-o eprubetă, se introduc 0,5 ml dimetilanilină și 4 ml acid clorhidric diluat. Amestecul se omogenizează, se răcește și, sub agitare energică, se

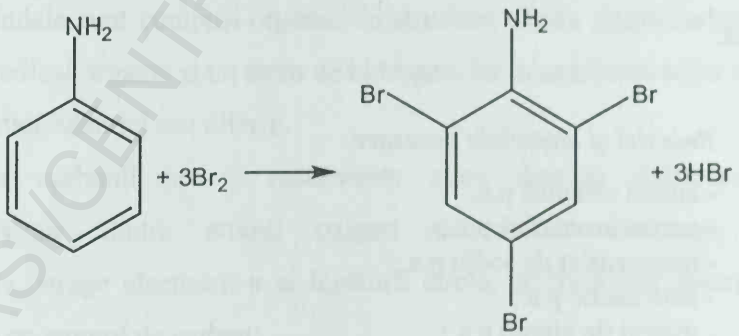
BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

adaugă încet, cu precauție, 2 ml soluție azotit de sodiu 20%. Se menține amestecul în repaus timp de 5 minute, după care se introduce în eprubetă o soluție de hidroxid de sodiu. Se va constata formarea unui precipitat de culoare verde de p-nitrozodimetil-anilină.

Suspensia obținută se transvazează într-o pâlnie de separare, unde p-nitrozodimetil-anilina se extrage cu eter etilic. Soluția eterică rezultată se transferă într-un cristalizor. După evaporarea eterului în cristalizor, va rămâne p-nitrozodimetil anilina, sub formă de foițe de culoare verde.

VI.5.3. Reacția de bromurare

Aminele aromatice sunt foarte active în reacțiile de substituție electrofilă la nucleu. Astfel de procese decurg cu viteză mare, conducând în cazul în care în reacție este implicat bromul, de exemplu, la bromurare în toate pozițiile orto și para disponibile. Prin bromurarea anilinei, se obține compusul tribromurat 2,4,6-tribromanilina:



anilină 2,4,6 tribromanilina

Reactivi și materiale necesare:

- anilină p.a.;

BCU IAȘI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- apă de brom;
- eprubete.

Mod de lucru

Într-o eprubetă, se introduce 1 ml anilină, peste care se adaugă, cu picătura, apă de brom. Se va constata decolorarea apei de brom şi separarea 2,4,6-tribromanilinei, compus cristalizat de culoare albă.

VI.5.4. Reacţii de culoare

Aminele alifatice primare şi secundare, în soluţie acetonică (testul Rimini) sau într-o soluţie apoasă de acetaldehidă (testul Simon), reacţionează cu nitroprusiatul de sodiu, $Na_2[Fe(CN)_5NO]x2H_2O$, conducând la compuşi diferit colorați, în funcţie de natura aminei. Recent, aceste teste au fost modificate şi extinse la aminele aromatice primare, secundare şi terţiare (Ahluwalia şi Dhingra, 2000; Gilbert şi Martin, 2011).

Aminele aromatice dau colorații intense cu dioxidul de plumb în soluţie acetică.

Reactivi şi materiale necesare:

- amină alifatică p.a.;
- amină aromatică p.a.;
- nitroprusiat de sodiu p.a.;
- acid acetic p.a.;
- dioxid de plumb p.a.;
- eprubete.

BCU "I.G. CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mod de lucru

Într-o eprubetă curată şi uscată, se introduc 25 mg amină alifatică, 1 ml apă distilată 0,2 ml acetonă şi 1 ml soluţie de nitroprusiat de sodiu proaspăt preparată. Se constată apariţia unei colorații roşii, a cărei intensitate este dependentă de natura aminei utilizate.

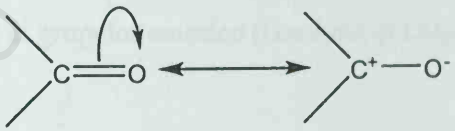
Într-o altă eprubetă, se introduc câteva picături de amină aromatică (anilină), 1-2 ml acid acetic diluat (3:8) şi câteva cristale de dioxid de plumb. Se agită conţinutul eprubetei şi se observă apariţia unei colorații brun-negre intense.

VI.6. Compuşi carbonilici (aldehide şi cetone)

Compuşii carbonilici sunt substanţe organice care conţin în molecula lor grupa funcţională carbonil. Există multe clase de compuşi organici care au în structura lor gruparea carbonilică (aldehide, cetone, acizi carboxilici, esteri, amide, anhidride acide etc.).

Aldehidele sunt compuşi organici în structura cărora grupa carbonil se leagă de un radical organic şi un atom de hidrogen, iar în cazul cetonelor de doi radicali organici, identici sau diferiţi.

Grupa carbonil are o reactivitate mare datorită diferenţei de electronegativitate dintre atomii oxigen şi carbon. Oxigenul, mai electronegativ, atrage electronii π ai legăturii duble, determinând polarizarea legăturii sale cu atomul de carbon:



BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Reactivitatea aldehidelor este superioară cetonelor. Reactivitatea grupei carbonil este mai mare atunci când este legată de un radical alifatic, comparativ cu unul aromatic.

VI.6.1. Reacții de culoare

- **Reacția Schiff**

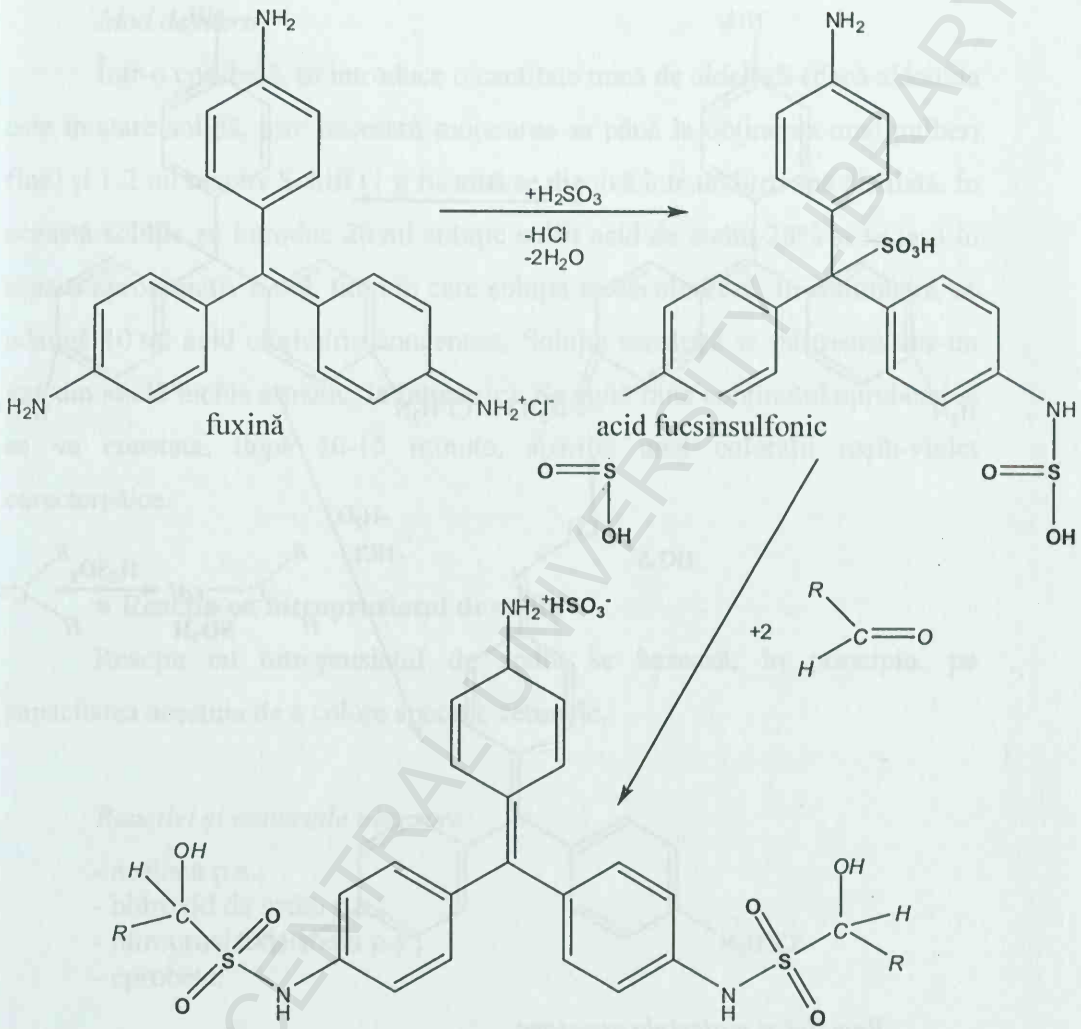
Metoda constă, în principiu, în identificarea aldehidelor prin modificarea culorii reactivului Schiff.

Fucsina sau rozanilina, colorant cu structură trifenilmetanică, este colorată datorită structurii sale chinoide. Decolorarea sa se realizează prin sulfonare la atomul de carbon central. O cantitate în exces de agent de sulfonare reacționează cu grupele amino.

Reacția cu aldehidele este complexă, literatura de specialitate menționând două mecanisme.

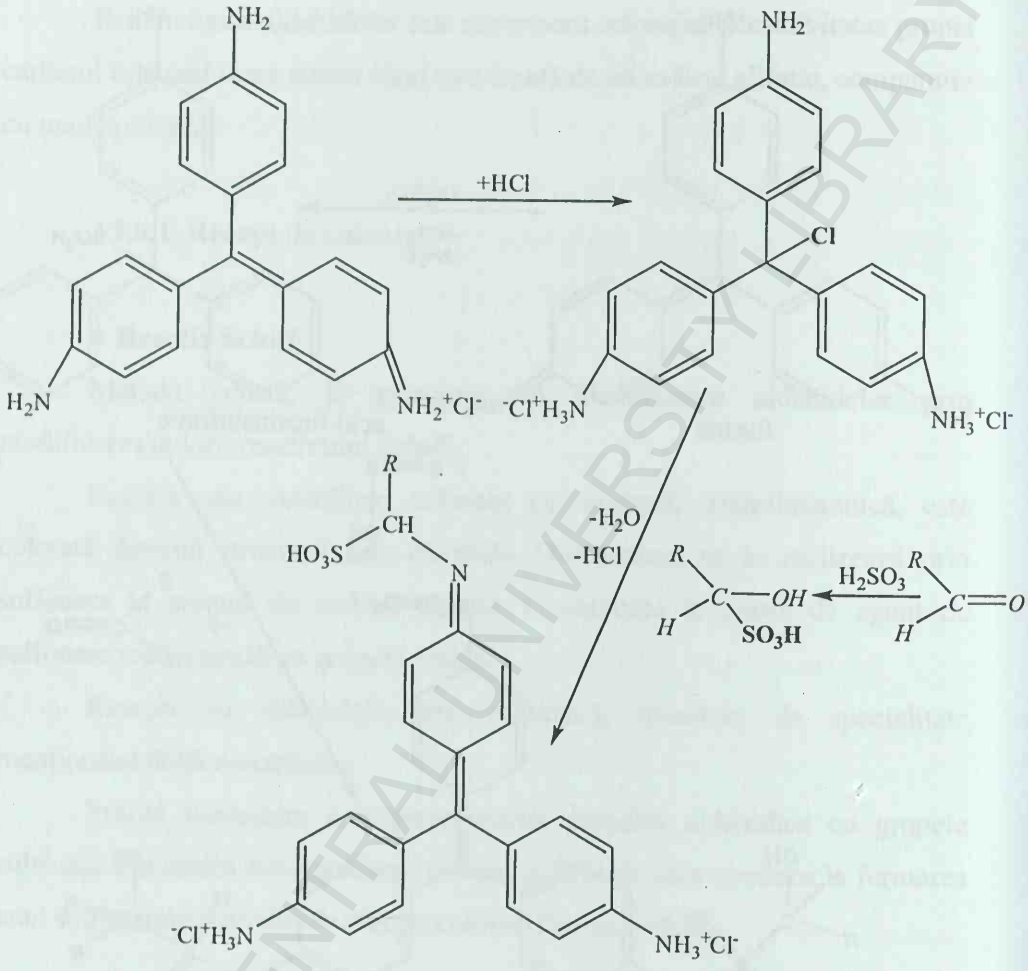
Primul mecanism presupune reacția grupelor aldehidice cu grupele sulfonice din acidul fucsinsulfonic (reactivul Schiff), care conduce la formarea unei sulfonamide, produs de reacție colorat (Pearse, 1985):

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



În cel de-al doilea mecanism, fucsina, acidul sulfuros şi aldehida se combină, conducând la obținerea unui acid alchilsulfonic, cu sulful legat de un atom de carbon, față de mecanismul anterior, în care sulful era legat la atomii de azot ai grupelor aminice (Hardonk şi Duijn, 1964):

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



Reactivi şi materiale necesare:

- aldehidă p.a.;
- fucsină p.a.;
- sulfit acid de sodiu p.a.;
- acid clorhidric p.a.;
- eprubete.

BCU "MIHAIL KOGĂLNICEANU" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mod de lucru

Într-o eprubetă, se introduce o cantitate mică de aldehidă (dacă aldehida este în stare solidă, este necesară mojararea sa până la obținerea unei pulberi fine) și 1-2 ml reactiv Schiff (1 g fucsină se dizolvă într-un litru apă distilată. În această soluție se introduc 20 ml soluție sulfit acid de sodiu 28% și se lasă în repaus aproximativ o oră, timp în care soluția se decolorează. În continuare, se adaugă 10 ml acid clorhidric concentrat. Soluția rezultată se păstrează într-un vas din sticlă închis ermetic, la întuneric). Se agită bine conținutul eprubetei și se va constata, după 10-15 minute, apariția unei colorații roșiu-violet caracteristice.

- **Reacția cu nitroprusiatul de sodiu**

Reacția cu nitroprusiatul de sodiu se bazează, în principiu, pe capacitatea acestuia de a colora specific cetonele.

Reactivi și materiale necesare:

- acetonă p.a.;
- hidroxid de sodiu p.a.;
- nitroprusiat de sodiu p.a.;
- eprubete.

Mod de lucru

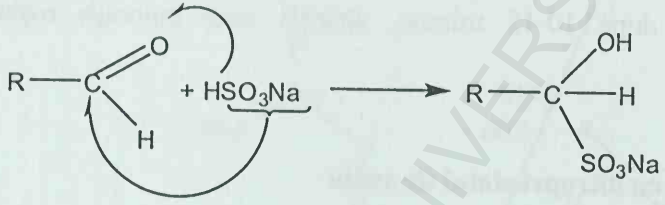
Într-o eprubetă, se introduc câteva picături de acetonă, care se alcalinizează cu o cantitate mică dintr-o de soluție de hidroxid de sodiu. Amestecul se tratează cu câțiva mililitri soluție diluată de nitroprusiat de sodiu proaspăt preparată. Se va constata apariția unei colorații roșu aprins, caracteristică.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

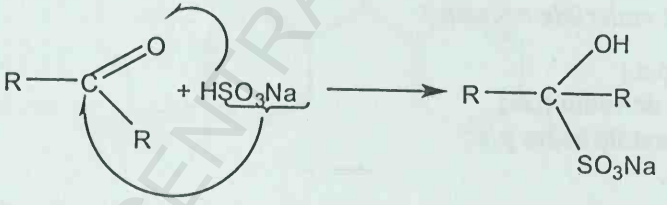
VI.6.2. Reacții de adiție

Reacțiile de adiție la dubla legătură a grupei carbonil sunt caracteristice atât aldehidelor cât şi cetonelor.

Adiția disulfitului de sodiu la toate aldehidele şi la cetonele alifatice conduce la obținerea de săruri ale unor acizi sulfonici (combinații disulfitice), frumos şi specific cristalizate. Reacția este utilă din punct de vedere analitic pentru separarea aldehidelor şi cetonelor din amestecurile lor cu alte substanțe:



aldehidă — sarea de sodiu a acidului alchil α-hidroxisulfonic



cetonă — sarea de sodiu a acidului dialchil α-hidroxisulfonic

Aldehidele reacționează mai uşor cu sulfitul de sodiu, comparativ cu cetonele.

Reactivi şi materiale necesare:

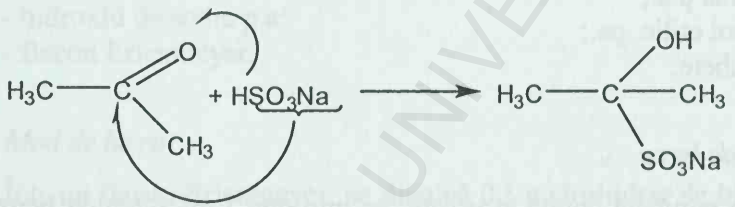
- acetonă p.a.;

BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- sulfit de sodiu p.a.;
- acid sulfuric p.a.;
- fenolftaleină 1%;
- eprubete.

Mod de lucru

Într-o eprubetă, se introduc 1 ml sulfit de sodiu neutru 5-10% şi o picătură de fenolftaleină 1%. Dacă apare o coloraţie roz, soluţia se neutralizează cu acid sulfuric diluat. Peste amestecul obţinut se adaugă câteva picături de acetonă şi se constată apariţia unei colorații roşu intens a lichidului din eprubetă, datorită prezenţei ionilor hidroxil în mediu.



acetonă dimetil α-hidroxisulfit de sodiu

VI.6.3. Reacţii de condensare

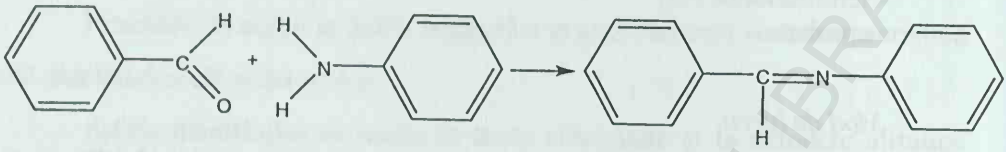
Se numesc reacţii de condensare ale aldehidelor şi cetonelor unele adiţii şi substituţii în care un compus cu grupă carbonil (componenta carbonilică) se uneşte cu substanţe conţinând o grupă CH, CH_2 sau CH_3 (componenta metilenică), creând o nouă legătură C-C (Neniţescu, 1974). Reacţiile de condensare sunt foarte variate.

- **Reacţia de condensare cu aminele primare**

Aldehidele reacţionează cu aminele primare rezultând produşi de condensare numiţi azometine sau baze Schiff. Bazele Schiff rezultate în urma condensării aldehidelor aromatice cu amine aromatice sunt stabile.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul particular al aldehidei benzoice, aceasta reacționează cu anilina, conducând la obținerea benzilidenanilinei.



aldehida benzoică anilina benzilidenanilina

Reactivi și materiale necesare:

- aldehidă benzoică p.a.;
- anilină p.a.;
- alcool etilic .pa.;
- eprubete.

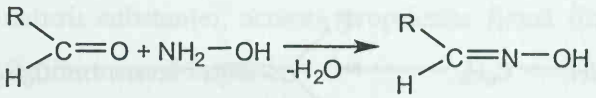
Mod de lucru

Într-o eprubetă curată și uscată, se introduc 1 ml aldehidă benzoică și 1 ml anilină. Amestecul se încălzește ușor, timp de 5-10 minute. După acest interval de timp conținutul eprubetei se răcește, se adaugă câteva picături de alcool etilic și apoi se freacă energic cu o baghetă pereții eprubetei, pentru a declanșa procesul de precipitare al bazei Schiff rezultate (la început, benzilidenanilina se prezintă ca un lichid uleios).

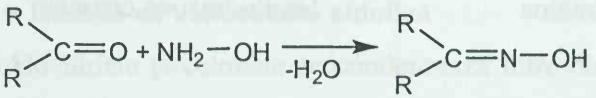
- **Reacția de condensare cu hidroxilamina**

Aldehidele și cetonele se condensează ușor cu hidroxilamina, formând substanțe cristalizate cu temperaturi de topire caracteristice, numite aldoxime și, respectiv, cetoxime:

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



aldehidă hidroxilamina aldoximă



cetonă hidroxilamina cetoximă

Reactivi şi materiale necesare:

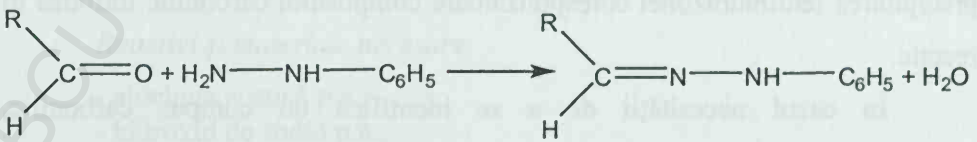
- aldehidă benzoică p.a.;
- clorhidrat de hidroxilamină p.a.;
- hidroxid de sodiu p.a;
- flacon Erlenmeyer.

Mod de lucru

Într-un flacon Erlenmeyer, se dizolvă 0,5 g clorhidrat de hidroxilamină în 3 ml apă distilată, după care se adaugă 2 ml soluție hidroxid de sodiu 10% şi 0,2 g aldehidă sau cetonă insolubile în apă. Dacă se foloseşte aldehidă benzoică, amestecul se încălzeşte pe o baie de apă timp de zece minute, apoi se răceşte. Pentru a declanşa procesul de cristalizare, se freacă cu o baghetă din sticlă pereții flaconului.

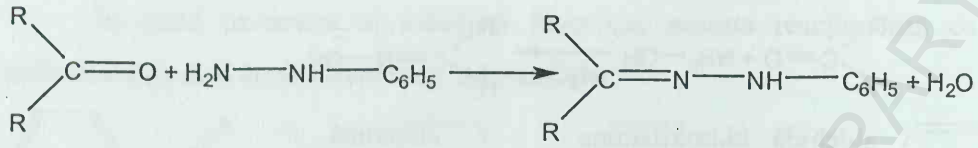
- **Reacția de condensare cu fenilhidrazina**

Fenilhidrazina se condensează uşor cu aldehide şi cetone, conducând la formarea de fenilhidrazone, substanțe cristalizate:



aldehidă fenilhidrazina fenilhidrazona aldehidei

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



cetonă fenilhidrazina fenilhidrazona cetonei

Reacția este utilizată în chimia analitică pentru identificarea și caracterizarea compușilor carbonilici.

Reactivi și materiale necesare:

- aldehidă p.a.;
- cetonă p.a.;
- fenilhidrazină p.a.;
- acid acetic glacial p.a.;
- acetat de sodiu cristalizat p.a.;
- alcool etilic p.a.;
- eprubete.

Mod de lucru

Într-o eprubetă curată, se introduce o cantitate mică de aldehidă sau cetonă (câteva picături sau un vîrf de spatulă, în funcție de starea de agregare) și se dizolvă în apă distilată sau alcool etilic. Peste această soluție se adaugă câteva picături de fenilhidrazină (o cantitate aproximativ echivalentă cu cantitățile de aldehidă sau cetonă) și un număr dublu de picături de acid acetic glacial. Amestecul se agită foarte bine și se supune fierberii timp de câteva minute. După răcire sau prin adăugare de apă distilată, se va constata precipitarea fenilhidrazonei corespunzătoare compusului carbonilic introdus în reacție.

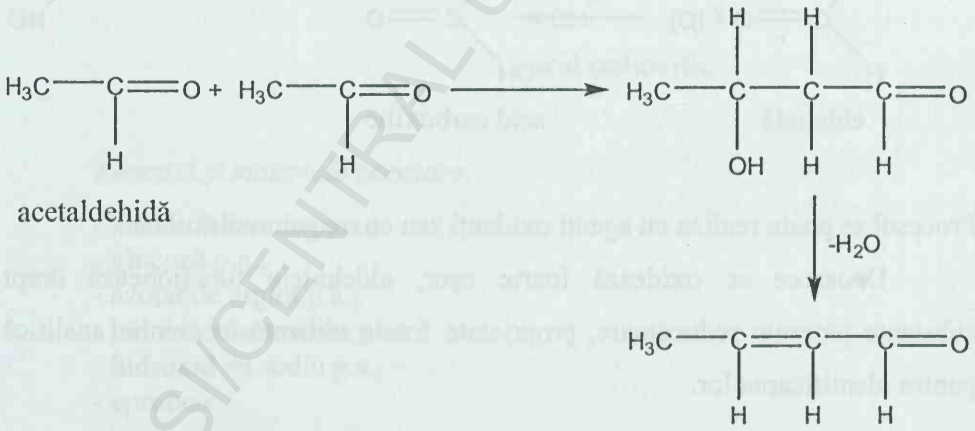
În cazul necesității de a se identifica un compus carbonilic, determinarea punctului de topire al hidrazonei corespunzătoare dă indicații

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

asupra naturii substanței, această proprietate fizică fiind caracteristică pentru fiecare fenilhidrazonă în parte.

- **Reacția de condensare aldolică**

Aldehidele şi cetonele se condensează între ele (în mediu alcalin sau acid), rezultând hidroxialdehide sau hidroxicetone. Astfel, prin condensarea a două molecule de aldehidă acetică se obține un aldol care, la încălzire sau în prezența catalizatorilor, elimină apa intramolecular, cu formare de aldehidă crotonică. Aldehida crotonică se poate condensa în continuare, în mediu puternic alcalin, cu una sau mai multe molecule de acetaldehidă, conducând la aldehide nesaturate superioare. Prin condensarea unui numar mare de molecule, în condițiile menționate, rezultă o răşină aldehidică nesaturată, colorată:



acetaldehidă

aldehida crotonică

Reactivi şi materiale necesare:

- aldehidă acetică p.a.;
- hidroxid de sodiu p.a.;
- eprubete.

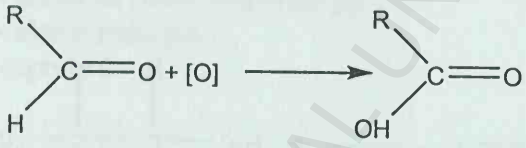
BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mod de lucru

Într-o eprubetă curată şi uscată, se introduc 2 ml aldehidă acetică şi aproximativ 1 ml soluţie concentrată de hidroxid de sodiu. Conţinutul eprubetei se încălzeşte la fierbere şi se observă colorarea amestecului în galben care trece în brun, după care se separă răşina aldehidică nesaturată care se recunoaşte uşor după mirosul caracteristic, pătrunzător.

VI.6.4. Reacţii specifice aldehidelor

Aldehidele participă la reacţii specifice care, prin natura lor, nu se pot desfăşura în cazul cetonelor. Astfel, aldehidele se transformă uşor, prin oxidare, în acizi carboxilici cu acelaşi număr de atomi de carbon în moleculă:



aldehidă acid carboxilic

Procesul se poate realiza cu agenţi oxidanţi sau cu oxigen molecular.

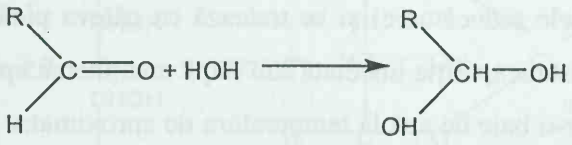
Deoarece se oxidează foarte uşor, aldehidele funcţionează drept substanţe puternic reducătoare, proprietate foarte utilizată în chimia analitică pentru identificarea lor.

- **Reacţia Tollens**

Reacţia se bazează, în principiu, pe proprietatea aldehidelor de a reduce soluţiile amoniacale de azotat de argint (reactiv Tollens), cu depunere de argint metalic, de multe ori sub forma unei oglinzi de argint (Nenițescu, 1974).

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aldehida, sub formă de hidrat, este oxidată de hidroxidul de argint amoniacal (reactiv Tollens), până la acid carboxilic şi argint metalic:

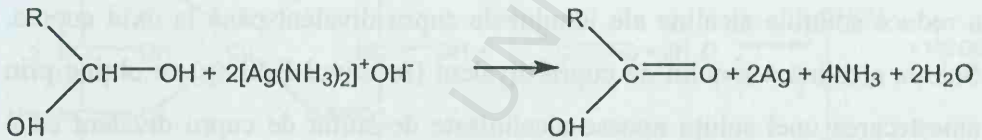


aldehidă hidratul aldehidei

$$2AgNO_3 + 2NaOH = Ag_2O + 2NaNO_3 + H_2O$$

$$Ag_2O + 4NH_4OH = 2Ag(NH_3)_2OH + 3H_2O$$

hidroxid de argint amoniacal



acid carboxilic

Reactivi şi materiale necesare:

- aldehidă formică p.a.;
- glucoză p.a.;
- azotat de argint p.a.;
- hidroxid de amoniu p.a.;
- hidroxid de sodiu p.a.;
- eprubete.

Mod de lucru

Reactivul Tollens se prepară extemporaneu, prin amestecarea unor volume egale de soluție de azotat de argint 10% şi hidroxid de sodiu 10%, după care se adaugă, cu picătura, hidroxid de amoniu, până la dizolvarea completă a oxidului de argint şi formarea hidroxidului de argint amoniacal.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Într-o eprubetă foarte curată şi uscată, se introduce o soluţie diluată de aldehidă formică (sau o aldoză cum este glucoza, deoarece reacţia este specifică şi pentru glucidele reducătoare) şi se tratează cu câteva picături de reactiv Tollens. Se va constata apariţia imediată sau după menţinerea eprubetei timp de câteva minute într-o baie de apă la temperatura de aproximativ 70°C a unei oglinzi de argint pe pereţii eprubetei.

Argintul care a aderat la pereţii eprubetei poate fi indepărtat uşor cu o cantitate mică de acid azotic concentrat.

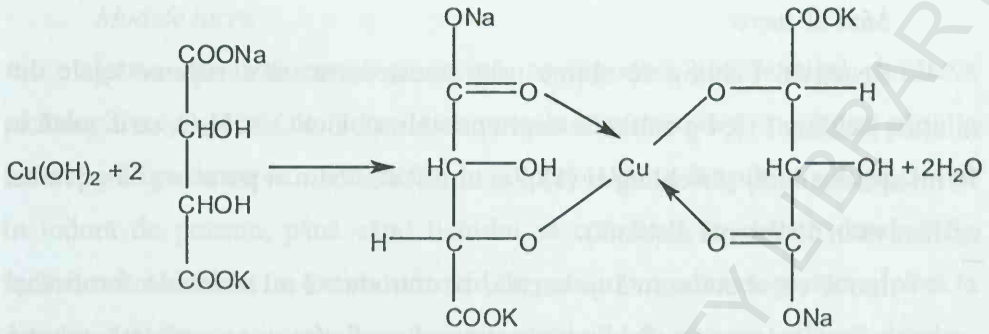
- **Reacţia Fehling**

Reacţia Fehling se bazează, în principiu, pe proprietatea aldehidelor de a reduce soluţiile alcaline ale ionului de cupru divalent până la oxid cupros. Soluţia alcalină a ionului de cupru divalent (reactivul Fehling) se obţine prin amestecarea unei soluţii apoase alcalinizate de sulfat de cupru divalent cu o soluţie de tartrat de sodiu şi potasiu. Prin amestecarea sulfatului de cupru cu carbonatul alcalin are loc reacţia:

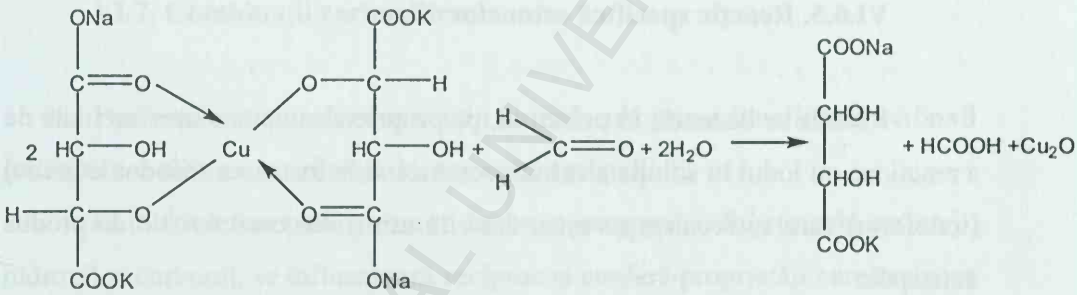
$$2CuSO_4 + Na_2CO_3 + 2H_2O \longrightarrow CuCO_3 \times Cu(OH)_2 + 2NaHSO_4$$

Tartratul dublu de sodiu şi potasiu (sare Seignette), prezent în amestec, conduce la formarea unui complex tartro-cupric solubil în apă, de culoare albastră, care împiedică apariţia oxidului cupric de culoare neagră (Artenie şi Tănase, 1981)

BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



Cuprul din complexul tartro-cupric este redus, la cald, de aldehidă cu formarea unui precipitat de oxid cupros de culoare roşu-cărămizie:



Aldehidele aromatice, cu excepţia 2,4-dihidroxibenzaldehidei, şi cetonele, cu excepţia hidroxicetonelor, nu reduc reactivul Fehling (Jurcă şi colab.,1984).

Reactivi şi materiale necesare:

- aldehidă formică p.a.;
- sulfat de cupru cristalizat p.a.;
- tartrat de sodiu şi potasiu (sare Seignette) p.a.;
- hidroxid de sodiu p.a.;
- eprubete.

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

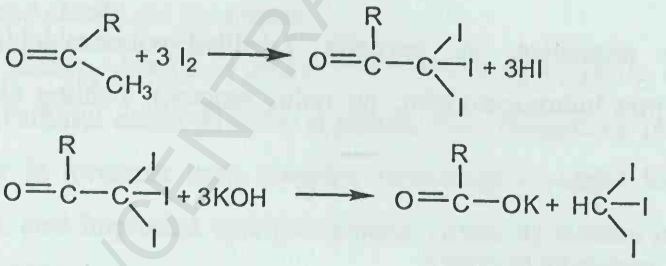
Mod de lucru

Reactivul Fehling se obține prin amestecarea unor volume egale din soluțiile Fehling I (3,4 g sulfat de cupru cristalizat, $CuSO_4x5H_2O$, se dizolvă în 50 ml apă distilată) și Fehling II (13,7 g tartrat de sodiu si potasiu și 5 g NaOH se dizolvă în 50 ml apă distilată).

Într-o eprubetă curată și uscată, se introduc 2 ml aldehidă formică și aproximativ 5 ml reactiv Fehling. Amestecul se fierbe și se constată apariția unui unui precipitat roșu cărămiziu de oxid de cupru (I).

VI.6.5. Reacție specifică cetonelor

Reacția se bazează, în principiu, pe proprietatea cetonelor α-metilate de a reacționa cu iodul în soluție alcalină, conducând la formarea triiodometanului (iodoform) care se recunoaște ușor, datorită mirosului caracteristic de produs antiseptic:



iodoform

Reactivi și materiale necesare:

- acetonă p.a.;
- hidroxid de potasiu p.a.;
- hidroxid de sodiu p.a.;
- soluție de iod în iodură de potasiu;
- eprubete.

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mod de lucru

Într-o eprubetă curată şi uscată, se introduc 2 ml acetonă şi câteva picături dintr-o soluție de hidroxid de potasiu. Amestecul se încălzeşte până la la temperatura de aproximativ 60°C. În soluția caldă se introduce soluție de iod în iodură de potasiu, până când lichidul se colorează în galben deschis. Se îndepărtează excesul de iod cu hidroxid de potasiu introdus cu picătura (până la decolorare). Se va constata apariția unui precipitat de culoare galbenă deschis, cu miros caracteristic care este iodoformul.

VI.7. Combinații carboxilice

Derivații funcționali care conțin în moleculă grupa funcțională carboxil (-COOH) se numesc acizi organici sau acizi carboxilici.

Cele două funcțiuni prezente în structura grupării funcționale carboxil, hidroxil şi carbonil, se influențează reciproc şi conferă proprietăți caracteristice acizilor organici.

Combinațiile carboxilice se pot clasifica în funcție de numărul grupelor carboxil din moleculă (monocarboxilici, dicarboxilici, policarboxilici) sau după natura radicalului hidrocarbonat (saturați, nesaturați, aromatici).

Acizii organici sunt stabili, din cauză că sunt produşi finali ai unor reacții de oxidare. Analitic, acizii organici pot fi recunoscuți prin diferite reacții chimice la care aceştia participă.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VI.7.1. Reacția cu bicarbonații

Acizii carboxilici tratați cu carbonați acizi (de sodiu sau potasiu) produc efervescență, datorită degajării dioxidului de carbon din bicarbonat. În urma desfășurării reacției rezultă sărurile corespunzătoare (de sodiu sau potasiu):

$$R{-}COOH + NaHCO_3 = R{-}COO^-Na^+ + CO_2 + H_2O$$

La adăugarea unei cantități mici de acid mineral se reface acidul organic:

$$R{-}COO^-Na^+ + HCl = R{-}COOH + NaCl$$

După intensitatea cu care se degajă dioxidul de carbon, putem avea indicații asupra tăriei acidului respectiv.

Reacția cu bicarbonații nu este o reacție specifică pentru că, pe de o parte, unii acizi carboxilici slabi nu dau reacție cu carbonații acizi și, pe de altă parte, există compuși, alții decît acizii organici, care descompun carbonații cu degajare de dioxid de carbon (acizii sulfonici, trinitrofenolul, acidul picric etc.) (Jurcă și colab., 1984).

Reactivi și materiale necesare:

- acid acetic p.a.;
- carbonat acid de sodiu sau potasiu p.a.;
- sticlă de ceas.

Mod de lucru

Într-un cristalizor, se introduc aproximativ 2 g carbonat acid de sodiu fin pulverizat și se umectează cu apă distilată. Cristalizorul cu substanță se încălzește ușor la flacăra unui bec de gaz, după care se adaugă o cantitate mică

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de acid acetic. Se va constata manifestarea unei efervescențe determinată de degajarea dioxidului de carbon.

VI.7.2. Reacția cu clorura ferică

Reacția cu clorura ferică este o reacție de culoare, care se bazează pe proprietatea acizilor organici de a forma săruri complexe de fier colorate în galben.

Reactivi și materiale necesare:

- acid acetic p.a.;
- acid oxalic p.a.;
- acid tartric p.a.;
- acid lactic p.a.;
- fenol p.a.;
- clorură ferică p.a.;
- carbonat acid de sodiu sau de potasiu p.a.;
- eprubete.

Mod de lucru

Într-o eprubetă, se introduc câțiva ml soluție apoasă de clorura ferică peste care se adaugă câteva picături soluție apoasă de fenol până la apariția culorii violet. În mai multe eprubete se introduc 1-2 ml soluție din acizii organici de cercetat (în locul acidului lactic se poate folosi zer din lapte, care conține acid lactic liber) și câte 2-3 picături soluție de clorură ferică ce conține fenol. Se va observa apariția unei colorații galbene, uneori cu nuanțe verzui.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VI.7.3. Reacții de identificare ale unor acizi organici

VI.7.3.1. Reacții de identificare ale acidului formic

Acidul formic sau metanoic este un acid monocarboxilic saturat (HCOOH); se prezintă sub forma unui lichid incolor, cu miros înțepător puternic şi pătrunzător, coroziv pentru piele.

Acidul formic poate fi identificat prin reacții de precipitare, reacții de oxidare, reacții de descompunere, reacții de culoare (cu furfurolul sau ferocianura de potasiu) etc.

- **Reacția de precipitare**

Precipitarea cu hidroxid de bariu se petrece în soluție apoasă şi în prezența bromului, care acționează ca agent oxidant, eliberând dioxid de carbon în mediul de reacție. Dioxidul de carbon reacționează cu hidroxidul de bariu, conducând la obținerea precipitatului de carbonat de bariu:

$$HCOOH + Br_2 \longrightarrow 2H^+ + 2Br^- + CO_2$$

$$CO_2 + Ba(OH)_2 \longrightarrow BaCO_3 + H_2O$$

Reactivi şi materiale necesare:

- acid formic p.a.;
- apă de brom;
- hidroxid de bariu p.a.;
- eprubete.

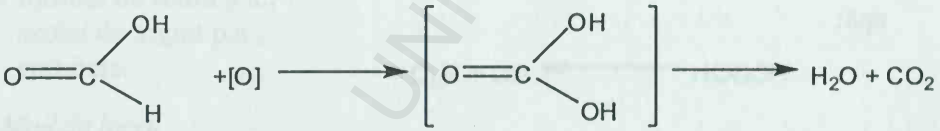
BCU "ION CREANGĂ" UNIVERSITY LIBRARY

Mod de lucru

Într-o eprubetă, curată şi uscată, se introduce o soluţie apoasă de acid formic care se tratează cu puţin brom şi soluţie de hidroxid de bariu. Amestecul format se încălzeşte uşor şi se observă că soluţia din eprubetă se tulbură, din cauza formării carbonatului de bariu, precipitat insolubil.

- **Reacţia de oxidare**

Spre deosebire de omologii superiori, acidul formic are proprietăţi reducătoare. Această proprietate este utilizată pentru identificarea sa prin evidenţierea dioxidului de carbon care rezultă în prezenţa unor agenţi de oxidare, sub forma unor precipitate de carbonat de calciu sau bariu:



$$CO_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$$

$$CO_2 + Ba(OH)_2 \longrightarrow BaCO_3 + H_2O$$

Reactivi şi materiale necesare:

- acid formic p.a.;
- permanganat de potasiu p.a.;
- acid sulfuric p.a.;
- hidroxid de calciu p.a. sau hidroxid de bariu p.a.;
- eprubete.

Mod de lucru

Într-o eprubetă, prevăzută cu dop din cauciuc prin care trece un tub recurbat, se introduc 0,5 ml acid formic, 1 ml acid sulfuric concentrat şi 2-3 ml permanganat de potasiu. Capătul tubului recurbat se introduce într-o altă

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

eprubetă, care conține 1,5 ml soluție de hidroxid de calciu (apă de var) sau soluție de hidroxid de bariu (apă de barită). Eprubeta se încălzește cu atenție la flacăra unui bec de gaz, până când amestecul de reacție începe să fiarbă. Se va constata decolorarea amestecului care conține acidul de evidențiat și formarea unor precipitate de carbonat de calciu sau bariu, în funcție de soluția în care se prinde dioxidul de carbon care rezultă în urma reacției de oxidare a acidului formic, în prezența permanganatului de potasiu, în mediu acid.

- **Reacția de descompunere**

Acidul formic și sărurile sale se descompun în prezența acizilor minerali tari, ca urmare a unui proces de deshidratare, în monoxid de carbon și apă:

$$HCOOH \longrightarrow CO + H_2O$$

Reactivi și materiale necesare:

- acid formic anhidru p.a. sau formiat de sodiu p.a.;
- acid sulfuric pa;
- eprubete.

Mod de lucru

Într-o eprubetă, prevăzută cu dop prin care trece un tub efilat, se amestecă, cu atenție, 1 ml acid sulfuric concentrat și 0,5 ml acid formic anhidru sau 1 g formiat de sodiu. În urma reacției, se degajă oxid de carbon, care poate fi evidențiat prin faptul că prezintă proprietatea de a arde cu flacără de culoare albastră, caracteristică.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• **Reacția de formare și descompunere a formiatului de argint**

Capacitatea reducătoare a acidului formic poate fi utilizată pentru evidențierea sa sau a sărurilor sale cu ajutorul azotatului de argint. Într-o primă etapă, din reacție rezultă formiat de argint care, prin încălzire, se descompune în argint metalic (acesta se depune sub formă de oglindă pe pereții eprubetei în care se desfășoară experimentul) și acid formic, care va acidifia mediul de reacție:

$$HCOONA + AgNO_3 \longrightarrow HCOO^-Ag^+ + NaNO_3$$

$$2HCOO^-Ag^+ \longrightarrow 2Ag + HCOOH + CO_2$$

Reactivi și materiale necesare:

- formiat de sodiu p.a.;
- azotat de argint p.a.;
- eprubete.

Mod de lucru

Într-o eprubetă, se introduc 1-2 ml soluție formiat de sodiu 1% și câteva picături azotat de argint, soluție apoasă 1-2%. Rezultă formiatul de argint, care se prezintă sub forma unui precipitat de culoare albă. Se verifică neutralitatea soluției cu ajutorul unei hârtii indicatoare de pH. Se încălzește amestecul și se constată apariția unui precipitat negru de argint metalic, care se depune pe pereții eprubetei sub forma unei oglinzi. În plus, verificarea pH-ului dovedește că soluția prezintă caracter acid.

VI.7.3.2. Reacții de identificare ale acidului acetic

• **Reacția cu clorura ferică**

Acidul acetic, numit și acid etanoic, este un lichid incolor cu miros pătrunzător și iritant. Acidul acetic pur (anhidru) se numește acid acetic glacial

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

datorită aspectului de gheață al cristalelor care se formează la temperatura de 16,6°C (temperatura de solidificare). În soluții diluate, este folosit în alimentație (oțet).

Ionii acetat reacționează cu ionii Fe^{3+}, în soluții cu pH bazic, conducând la formarea unui ion complex (triferidiolhexaacetic), de culoare roșu-brună caracteristică:

$$8CH_3COONa + 3FeCl_3 + 2H_2O \longrightarrow [Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6]^+Cl^- + 8NaCl + 2CH_3COOH$$

În condițiile în care soluția în care se găsește ionul complex se diluează cu apă distilată și se încălzește la fierbere, rezultă un precipitat brun, ca urmare a descompunerii complexului:

$$[Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6]^+Cl^- + 4H_2O \longrightarrow 3CH_3COOFe(OH)_2 + 3CH_3COOH + HCl$$

Reactivi și materiale necesare:

- acetat de sodiu p.a.;
- clorură ferică p.a.;
- ferocianură de potasiu p.a.;
- eprubete.

Mod de lucru

Într-o eprubetă, se introduc 2 ml acetat de sodiu 20% și 1 ml clorură ferică 1%. Se constată apariția unei colorații roșii, datorată prezenței ionului complex triferidiolhexaacetic, culoare care dispare la acidifiere. Dacă soluția colorată se diluează cu apă distilată până la dublarea volumului și se încălzește amestecul la fierbere, se va observa apariția unui precipitat roșu-brun de acetat de fier.

BCU MS/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Se opreşte încălzirea şi se lasă eprubeta în stativ pentru a se decanta precipitatul. Se pipetează, într-o altă eprubetă, 3-4 ml supernatant, peste care se adaugă câteva picături dintr-o soluție de ferocianură de potasiu. Se va constata că nu se formează albastru de Berlin, pigment caracteristic rezultat prin reacția ionilor de fier trivalent cu ferocianura de potasiu, ceea ce înseamnă că în mediul de reacție ionii de fier sunt divalenți.

- **Reacția de esterificare**

Acidul acetic reacționează cu alcoolul etilic formând acetatul de etil:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Această reacție este reversibilă, la echilibru randamentul fiind de 65%, în condițiile în care reacția se desfăşoară la temperatura camerei. Pentru a obține randamente cât mai mari de ester, una din componente trebuie să fie în exces (prin eliminarea apei, de exemplu).

Reacția de esterificare a acidului acetic cu alcoolul etilic se desfăşoară cu viteză mică. În practică, reacția este condusă la temperaturi ridicate (150°C, vas închis) sau în prezență de catalizatori acizi (acid clorhidric 3% sau acid sulfuric 5-10%, față de alcoolul introdus în reacție) (Nenițescu, 1974).

Reactivi şi materiale necesare:

- acid acetic p.a.;
- alcool etilic p.a.;
- acid clorhidric sau sulfuric concentrați p.a.;
- eprubete.

Mod de lucru

Într-o eprubetă curată şi uscată se introduc 3 ml acid acetic, 4 ml etanol (în exces față de acidul acetic) şi 0,4 ml acid sulfuric concentrat (sau 0,12 ml

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

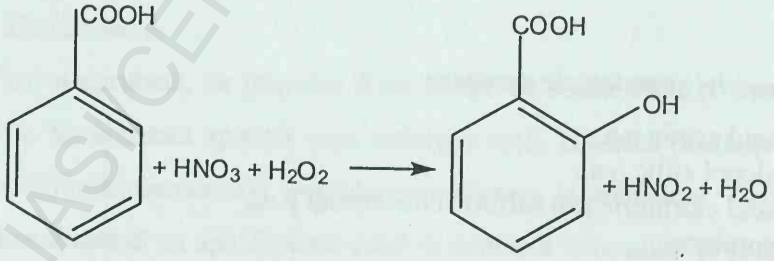
acid clorhidric concentrat). Se va constata degajarea unui miros specific şi plăcut de fructe, caracteristic acetatului de etil care rezultă în urma reacţiei de esterificare.

VI.7.3.3. Reacţii de identificare ale acidului benzoic

Acidul benzoic este cel mai simplu acid carboxilic aromatic. Sărurile şi esterii săi sunt denumite benzoaţi; sunt cunoscute, în special, datorită utilizărilor multiple în conservarea alimentelor (E211 - benzoat de sodiu, E212 - benzoat de potasiu, E214 - p-hidroxibenzoat de etil, etil paraben, E215 - derivat sodic al esterului etilic al acidului p-hidroxibenzoic, E216 - p-hidroxibenzoat de propil, propil paraben, E217 - derivat sodic al esterului propilic al acidului p-hidroxibenzoic, E218 - p-hidroxibenzoat de metil, metil paraben, E219 - derivat sodic al esterului metilic al acidului p-hidroxibenzoic).

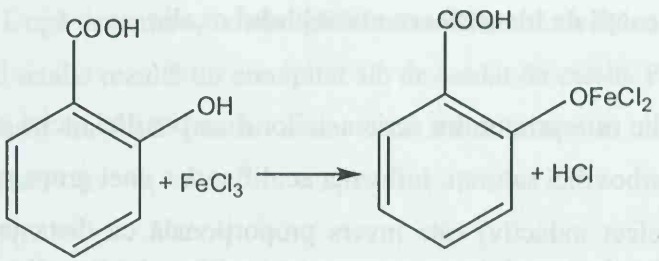
- **Reacţia de oxidare**

Acidul benzoic se oxidează cu apă oxigenată până la acid salicilic. Reacţia are loc în prezenţa acidului azotic:



Acidul salicilic poate fi identificat cu ajutorul clorurii ferice cu care reacţionează şi conduce la obţinerea unui compus colorat în violet (Hoffman şi colab., 2002):

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



• **Reacția cu ionii ferici**

Acidul benzoic are proprietatea de a forma cu ionii ferici benzoat bazic de fier de culoare galben-cărămizie. Reacția are loc în mediu neutru și poate fi utilizată pentru identificarea acidului benzoic:

$$2Fe^{3+} + 6C_6H_5COO^- + 3H_2O \longrightarrow Fe_2(OH)_3(C_6H_5COO)_3^+ + 3C_6H_5COOH$$

Reactivi și materiale necesare:

- acid benzoic p.a.;
- acid salicilic p.a.
- permanganat de potasiu p.a.;
- eprubete.

Mod de lucru

Într-o eprubetă curată și uscată, se introduc 0,02 g acid benzoic, 2 ml apă distilată, câteva picături de peroxid de hidrogen și 1-2 picături acid azotic. Eprubeta se agită bine, după care se incearcă identificarea prezenței acizilor benzoic și salicilic cu o soluție diluată de clorură ferică.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VI.7.3.4. Reacții de identificare ale acidului oxalic

Acidul oxalic este primul din seria acizilor dicarboxilici, acizi mai tari decît acizii monocarboxilici saturați. Influența acidifiantă a unei grupe carboxil asupra celeilalte (efect inductiv) este invers proporțională cu distanța dintre cele două grupe funcționale. Ca urmare, acidul oxalic este acidul cel mai tare din seria acizilor dicarboxilici saturați.

- **Reacția cu clorura de calciu**

Metoda constă, în principiu, în tratarea unei soluții care conține ionul oxalat cu o soluție de clorură de calciu. Din reacție rezultă oxalat de calciu, un precipitat de culoare albă, aproape insolubil în acid acetic, dar solubil în acizi minerali.

Reactivi şi materiale necesare:

- clorură de calciu p.a.;
- acid acetic p.a.;
- acid clorhidric p.a.;
- material vegetal;
- eprubete.

Mod de lucru

Acidul oxalic se găseşte sub formă oxalați de calciu sau magneziu în catafile (foițe externe ale cepei) şi în peţiolul de Begonia. Pentru obținerea extractului vegetal, materialul biologic se mărunțește, se mojarează şi se extrage, timp de 10 minute, la cald, în apă distilată.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

După decantare, se adaugă în extract clorură de calciu 10%. În prezența acidului oxalic rezultă un precipitat alb de oxalat de calciu. Precipitatul rezultat se împarte în două pentru a se testa solubilitatea în acid acetic și acid clorhidric.

• **Reacția de oxidare cu permanganat de potasiu**

Acidul oxalic are proprietăți reducătoare. Spre deosebire de acizii dicarboxilici superiori, acidul oxalic este oxidat cantitativ de permanganatul de potasiu în soluție acidă:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2C_2O_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 10CO_2$$

Această reacție de oxidare stă la baza utilizării acidului oxalic drept substanță etalon în oxidimetrie (metodă de analiză chimică cantitativă, bazată pe procesul de oxidare).

Reactivi și materiale necesare:
- acid oxalic p.a.;
- acid sulfuric p.a.;
- permanganat de potasiu p.a.;
- eprubete.

Mod de lucru

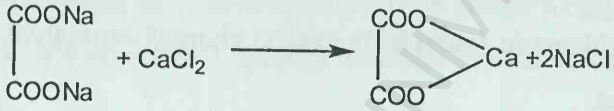
Într-o eprubetă curată și uscată, se introduc 1 ml soluție de acid oxalic 20% și câțiva mililitri acid sulfuric diluat. Se încălzește eprubeta și se adaugă picătură cu picătură soluție de permanganat de potasiu 2%. Se va observa decolorarea soluției de permanganat de potasiu, ca urmare a reducerii sale de către acidul oxalic prezent în mediul de reacție.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• **Reacția de formare a oxalaților din formiați**

Încălzirea rapidă a formiatului de sodiu la temperatura de 420°C determină producerea unei descompuneri violente a substanței, cu degajare de hidrogen și formarea oxalatului de sodiu:

Procedeul este utilizat pentru fabricarea industrială a acidului oxalic. Prezența ionilor oxalat se evidențiază prin tratarea amestecului de reacție cu o soluție de clorură de calciu, când va rezulta oxalatul de calciu, precipitat de culoare albă:



Reactivi și materiale necesare:

- formiat de sodiu p.a.;
- clorură de calciu p.a.;
- eprubete.

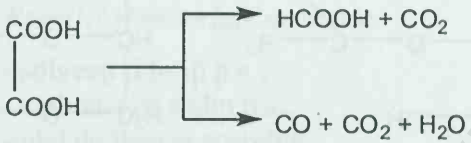
Mod de lucru

Într-o eprubetă curată și uscată, se introduce o cantitate mică de formiat de sodiu (1-2 g). Eprubeta se încălzește la o temperatură în jur de 400°C. Se va constata degajarea hidrogenului care, în prezența aerului, arde, producând o pocnitură caracteristică. În continuare, eprubeta se răcește, se adaugă apă distilată (4-6 ml), se agită și apoi se încălzește din nou ușor, pentru accelerarea dizolvării oxalatului de sodiu rezultat, după care se adaugă câteva picături de soluție de clorură de calciu 10%. Se va constata formarea oxalatului de calciu, precipitat alb, insolubil în acid acetic și ușor solubil în acizi minerali.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

• **Reacția de descompunere**

Prin încălzire rapidă la temperaturi de peste 200°C, acidul oxalic cristalizat ($C_2H_2O_4$ x $2H_2O$) pierde apa de cristalizare şi se decarboxilează. Această reacție este favorizată de prezența glicerinei. Dacă reacția se desfăşoară în prezența acidului sulfuric concentrat, care are capacitatea de a absoarbi apa de cristalizare, rezultă oxid de carbon, dioxid de carbon şi apă (Nenițescu, 1974):



Reactivi şi materiale necesare:

- acid oxalic p.a.;
- hidroxid de calciu sau hidroxid de bariu p.a.;
- eprubete.

Mod de lucru

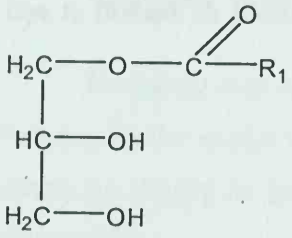
Într-o eprubetă prevăzută cu tub recurbat, se introduc 1-2 g acid oxalic. Capătul tubului recurbat se introduce într-o eprubetă ce conține 1-2 ml hidroxid de calciu (apă de var) sau hidroxid de bariu (apă de barită). Se încălzeşte eprubeta cu acid oxalic şi se constată degajarea unui gaz care, în prezența apei de var sau a apei de barită, determină apariția unui precipitat.

Se scoate tubul recurbat din eprubetă şi se aprinde un chibrit la capătul deschis al tubului, pentru a evidenția oxidul de carbon, care arde cu flacără albastră caracteristică.

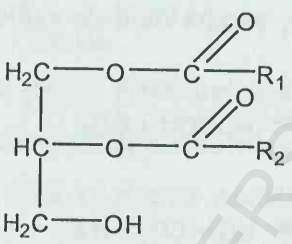
BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VI.8. Acilgliceroli

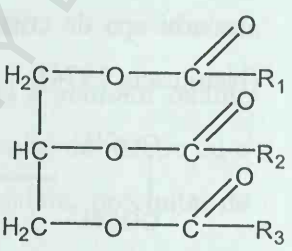
Acilglicerolii (gliceride) sunt esteri ai acizilor graşi cu glicerina. După gradul de acilare al grupelor hidroxil se deosebesc monoacilgliceroli, diacilgliceroli şi triacilgliceroli:



monoacilglicerol



diacilglicerol



triacilglicerol

Acilglicerolii sunt cele mai răspândite lipide în ţesuturile plantelor (uleiuri) şi animalelor (grăsimi).

Acizii graşi care intră în structura acilglicerolilor sunt acizi monocarboxilici saturaţi sau nesaturaţi, cu număr par de atomi de carbon şi catenă normală.

Esterificarea grupelor OH din glicerol se poate realiza cu acelaşi acid gras (acilgliceroli simpli) sau cu acizi graşi diferiţi (acilgliceroli micşti). În natură predomină triacilglicerolii micşti, cu 2 sau cu 3 acizi graşi diferiţi.

Proprietăţile fizice ale acilglicerolilor sunt determinate în mare măsură de proporţia şi natura acizilor graşi care intră în constituţia lor.

Proprietăţile chimice sunt caracteristice esterilor, dar sunt influenţate şi de comportările particulare ale acizilor care participă la esterificare.

BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VI.8.1. Reacția de solubilizare

Acilglicerolii, la temperatura camerei, se prezintă în stare solidă sau lichidă, fiind uşor solubili în alcool etilic, eter etilic, sulfură de carbon, tetraclorură de carbon, cloroform, benzen, tricloretilenă, toluen, benzen etc., dar insolubili în apă, cu care formează emulsii.

Reactivi şi materiale necesare:

- solvenți diferiți p.a.;
- carbonat de sodiu p.a.;
- ulei de floarea soarelui;
- ulei de ricin;
- grăsimi şi uleiuri diferite;
- eprubete.

Mod de lucru

În eprubete diferite, curate şi uscate, se introduc 1-2 ml (sau g) ulei sau grăsime, peste care se adaugă volume egale din diferiți solvenți organici. Se agită bine eprubetele şi se observă dizolvarea uleiurilor sau grăsimilor, în mod diferit, în funcție de tipul de solvenți utilizați.

Uleiurile şi grăsimile formează cu apa dispersii coloidale sau emulsii care, în prezența unor substanțe capilar active (emulgatori), cum sunt proteinele, săpunurile şi unii acizi sulfonici, în special în mediu alcalin, se stabilizează.

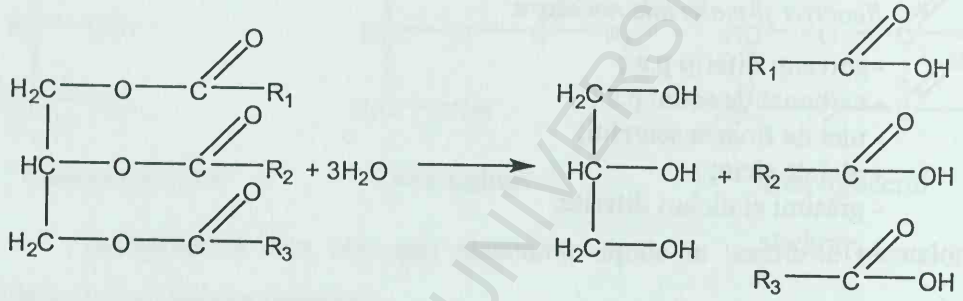
Intr-o eprubetă curată, se introduc 2-4 ml apă distilată şi câteva picături de ulei. Se va observa separarea a două straturi distincte. Dacă în amestecul ulei-apă se introduce pulbere de carbonat de sodiu şi se agită eprubeta, se va constata că se formează o emulsie stabilă (cele două straturi inițiale nu se mai disting).

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VI.8.2. Reacția de hidroliză

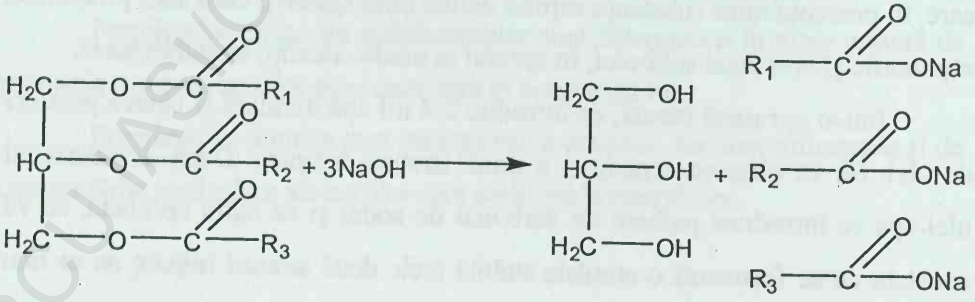
Reacția de hidroliză are loc prin încălzirea acilglicerolilor în prezența unor acizi sau baze.

În cataliză acidă, reacția conduce la obținerea de glicerol și acizi grași liberi, produși care rezultă și în organismele vii sub acțiunea unor enzime numite lipaze:



triacilglicerol — glicerol — acizi grași

În cataliză bazică, acilglicerolii se scindează ireversibil în glicerină și săruri alcaline ale acizilor grași care au participat la esterificare, numite săpunuri. Această reacție mai poartă numele de *reacție de saponificare* și este favorizată de prezența unei cantități mici de alcool:



triacilglicerol — glicerină — săpunuri

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cantitatea, în mg, de hidroxid de sodiu necesară pentru neutralizarea acizilor graşi liberi şi esterificaţi dintr-un gram de triacilglicerol se numeşte *indice de saponificare.*

Reactivi şi materiale necesare:

- grăsime;
- hidroxid de sodiu p.a.;
- clorură de sodiu p.a.;
- alcool etilic p.a.;
- capsule din porţelan.

Mod de lucru

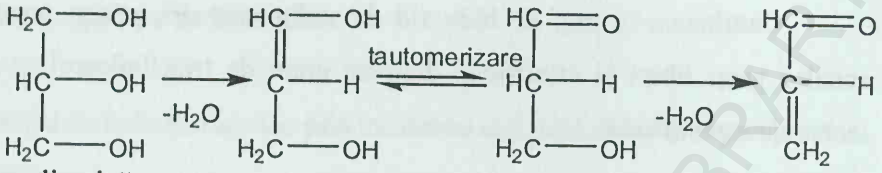
Într-o capsulă din porţelan, se introduc 3 g grăsime, 3 ml alcool etilic, 3 ml soluţie hidroxid de sodiu 40% şi se agită cu o baghetă din sticlă. Amestecul neomogen, se încălzeşte pe o baie de apă la fierbere (pe o baie de nisip sau la flacăra unui bec de gaz, protejând capsula din porţelan prin plasarea ei pe o sită cu azbest). După câteva minute, se constată că amestecul devine omogen, saponificarea grăsimii fiind completă.

La soluţia astfel obţinută, se adaugă soluţie saturată caldă de clorură de sodiu, amestecându-se bine cu bagheta. Se va constata că amestecul se tulbură iar la suprafaţa lichidului se separă o peliculă solidă de săpun care pluteşte.

VI.8.3. Reacţia de descompunere

Prin descompunerea termică a acilglicerolilor rezultă un amestec complex de produşi, printre care glicerina liberă. În prezenţa unor reactivi care au proprietăţi deshidratante (în special bisulfiţi), glicerina se transformă în acroleină, aldehidă nesaturată cu miros specific.

BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



Reactivi și materiale necesare:

- grăsime animală;
- sulfat acid de potasiu sau sodiu p.a.;
- azotat de argint amoniacal;
- creuzet din porțelan;
- bec de gaz.

Mod de lucru

Într-un creuzet din porțelan, se introduce o cantitate mică de sulfat acid de potasiu sau de sodiu și în jur de 1 g grăsime animală. Amestecul se fierbe pe o sită cu azbest deasupra unui bec de gaz. Se va constata modificarea culorii amestecului și degajarea unui miros înțepător caracteristic acroleinei. Această aldehidă nesaturată poate fi identificată prin plasarea deasupra creuzetului a unei hârtii de filtru îmbibată cu azotat de argint amoniacal. Hârtia de filtru se va înnegri, datorită argintului metalic care se formează ca rezultat al acțiunii reducătoare a acroleinei.

VI.8.4. Reacția cu iodul

Pentru evaluarea gradului de nesaturare a acizilor grași din acilgliceroli se utilizează indicele de iod. Cantitatea de iod, în grame, adiționată la legăturile duble ale acizilor grași nesaturați din 100 g acilglicerol, în condiții de reacție

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

bine determinate, se numeşte *indice de iod*. Noţiunea indice de iod este convenţională, deoarece la legăturile duble din acizii graşi nesaturaţi nu se adiţionează iod, ci diferiţi compuşi halogenaţi. Rezultatele se exprimă prin cantitatea de iod (g) echivalentă cantităţii de halogen adiţionat de grăsime (100 g).

Indicele de iod este important pentru aprecierea calităţii şi provenienţei uleiurilor. Uleiurile sicative care au indicele de iod de peste 130 (uleiul de in are indicele de iod între 170 şi 180). Uleiurile nesicative au indici de iod sub 90 (uleiul de măsline are indicele de iod între 75 şi 88) iar uleiul de floarea soarelui, care este semisicativ, are indicele de iod între 127 şi 136 (Nenițescu, 1974).

Reactivi şi materiale necesare:

- ulei sau grasime animală;
- tinctură de iod;
- amidon 1%;
- eprubete.

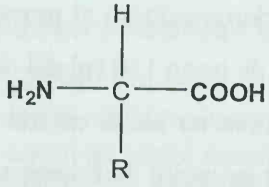
Mod de lucru

Într-o eprubetă, se introduc 2 ml ulei (în cazul în care se utilizează grăsime, aceasta trebuie topită în prealabil) şi câteva picături tinctură de iod, după care se agită foarte bine. Se încălzeşte eprubeta şi se observă dispariţia culorii roşu-brună a iodului, ca urmare a reacţiei de adiţie care are loc, produsul obţinut devenind incolor sau uşor gălbui. Absenţa iodului liber poate fi observată dacă se adaugă în eprubetă 2-3 picături de soluţie de amidon 1% şi se constată că nu apare culoarea albastră caracteristică.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VI.9. Aminoacizi, peptide, proteine

Aminoacizii sunt compuşi organici cu funcţiuni mixte, carboxil (-COOH) şi amino ($-NH_2$). În structura aminoacizilor naturali, gruparea amino este în poziţia α faţă de gruparea carboxil. Formula lor generală este:



Radicalul R poate avea structură alifatică, aromatică sau heterociclică.

Deoarece atomul de carbon din poziţia α este asimetric, cu excepţia glicocolului, în cazul căruia radicalul este atomul de hidrogen, toţi α-aminoacizii naturali pot exista în două forme izomere, L (levo) şi D (dextro). În general, aminoacizii prezenţi în celula vie aparţin seriei L.

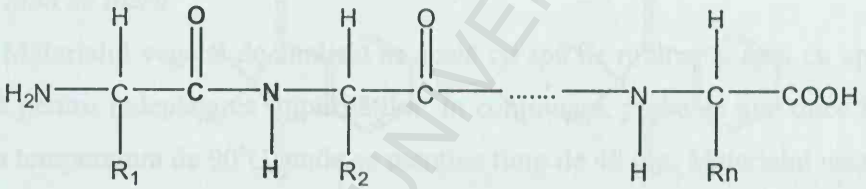
Aminoacizii constituie unitatea structurală fundamentală a moleculelor de proteină care, hidrolizate la cald, în prezenţa acidului sulfuric concentrat, evidenţiază prezenţa în compoziţia lor a cel puţin 20 aminoacizi (Dumitru, 1980).

Peptidele sunt combinaţii organice alcătuite din lanţuri scurte de aminoacizi legaţi covalent prin legături peptidice, rezultate din condensarea între doi sau mai mulţi aminoacizi (eliminare de apă între o grupă carboxil a unui aminoacid şi o grupă amino a altuia). Deosebirea dintre peptide şi proteine este legată de dimensiune, primele conţinând până în jur de 50 resturi de aminoacizi legati prin legături peptidice (peptidele cu număr mic de resturi de aminoacizi se numesc oligopeptide, iar peptidele cu număr mare de resturi de aminoacizi se numesc polipeptide).

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Proteinele sunt alcătuite dintr-unul sau mai multe lanțuri polipeptidice poziționate funcțional din punct de vedere biologic. Sunt structuri macromoleculare rezultate în urma condensării unui număr mare de aminoacizi uniți prin *legături peptidice* (*holoproteine*), pe lângă care pot exista și alte structuri organice, numite grupări prostetice (*heteroproteine*).

Proteinele sunt produși naturali cu structură macromoleculară care, prin hidroliză, se transformă într-un amestec de α-aminoacizi. Moleculele proteinelor sunt alcătuite din catene polipeptidice lungi, în care resturile de α-aminoacizi sunt unite prin legături peptidice (amidice):

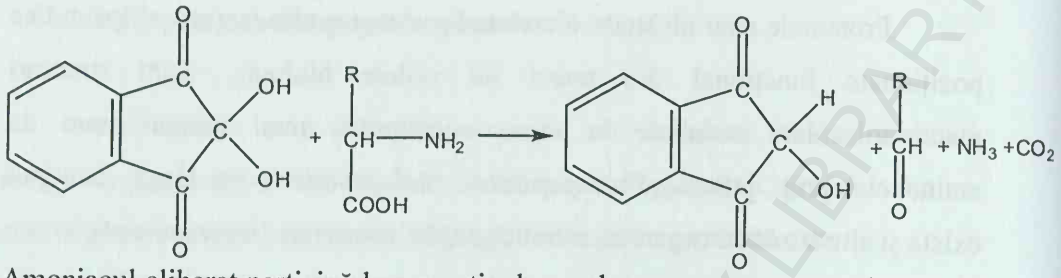


Proteinele sunt compuși esențiali pentru viața organismelor, alături de apă, săruri anorganice, lipide, hidrați de carbon, acizi nucleici, vitamine, enzime etc.

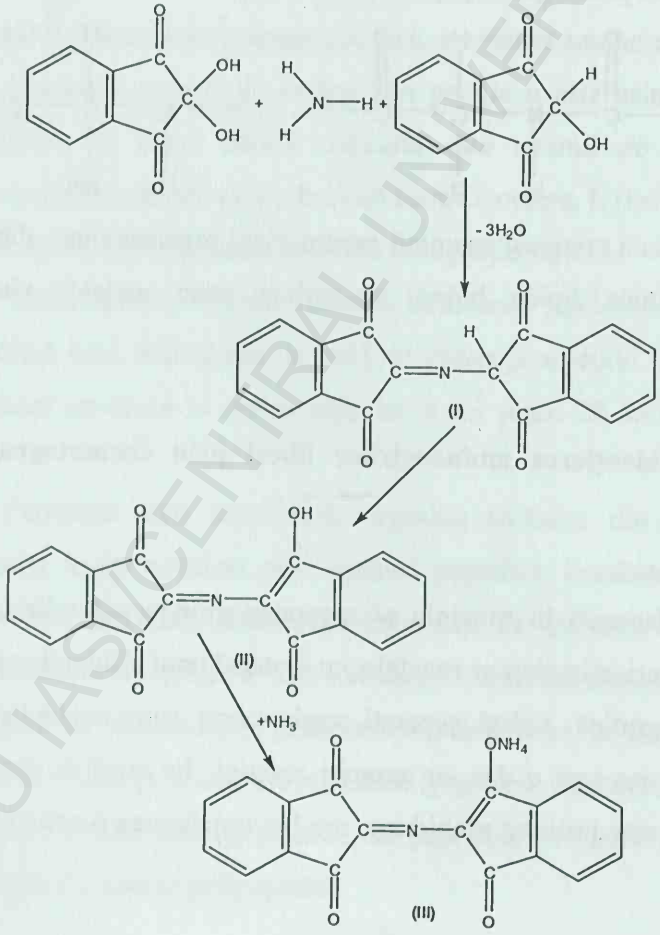
VI.9.1. Evidențierea aminoacizilor liberi prin cromatografie pe hârtie

Metoda se bazează, în principiu, pe separarea aminoacizilor din extracte provenite din țesuturi animale sau vegetale, cu ajutorul unui sistem de solvenți, pe hîrtie cromatografică. Odată separați, aminoacizii sunt evidențiați prin reacția de culoare pe care o dau cu anumiți reactivi. În cazul în care drept reactiv de culoare este utilizată ninhidrina, are loc următoarea reacție (Artenie și Tănase, 1981):

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



Amoniacul eliberat participă la o reacție de condensare cu o nouă moleculă de ninhidrină și cu cetoalcoolul eliberat prin reducerea ei rezultând un compus (I) care, la pH de 4,5, se transformă într-un enol (II), a cărui sare de amoniu (III) este colorată în roșu-violet sau purpuriu-albastru:



BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Reactivi, materiale şi aparate necesare:

- ţesut vegetal;
- alcool etilic 96% p.a.;
- alcool izopropilic p.a.;
- acid clorhidric 1N p.a.;
- acid acetic anhidru p.a.;
- sistem de solvenţi;
- hârtie cromatografică Whatman 1;
- bac de cromatografie;
- centrifugă;
- pâlnie de separare; baie de apă

Mod de lucru

Materialul vegetal de analizat se spală cu apă de robinet şi apoi cu apă distilată pentru îndepărtarea impurităţilor. În continuare, proba se introduce în etuvă la temperatura de 90°C, unde se menţine timp de 48 ore. Materialul uscat rezultat se mojarează până la obţinerea unei pulberi foarte fine. O cantitate în jur de 2 g pulbere se extrage cu 10 ml alcool etilic 96% încălzit la temperatura de 60°C, sub agitare, timp de două ore. Amestecul se centrifughează, după care supernatantul se transferă într-o pâlnie de separare. Reziduul se extrage de două ori cu alcool etilic 80%, supernatantele introducându-se în pâlnia de separare împreună cu 15 ml cloroform şi 15 ml apă distilată. Amestecul se agită şi se lasă în repaus pentru separarea straturilor. Stratul superior, care conţine aminoacizii se separă şi se evaporă la sec pe o baie de apă. Reziduul obţinut se dizolvă în 1 ml alcool izopropilic 10% în soluţie de acid clorhidric 1N.

Soluţia de aminoacizi se aplică pe hârtia cromatografică pe o linie de start trasată anterior la aproximativ 5 cm faţă de capătul hârtiei cromatografice. Pe aceeaşi hârtie cromatografică se aplică şi spoturi care conţin aminoacizi martor.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Hârtia cromatografică cu soluțiile martor și soluția de analizat se introduce în bacul de cromatografie, în care se găsește faza mobilă. Bacul se acoperă ermetic, pentru a se evita evaporarea soluției de solvenți (de exemplu, N-butanol-apă distilată-acid acetic) și pentru a se asigura saturarea cu vapori a incintei de cromatografiere. Se va lăsa solventul să migreze până cînd frontul ajunge la aproximativ 1 cm față de marginea superioară a hârtiei cromatografice. Hârtia cromatografică se scoate din bacul de cromatografiere, se usucă și se pulverizează cu soluție de ninhidrină, pentru evidențierea spoturilor de aminoacizi

Identificarea aminoacizilor se efectuează cu ajutorul spoturilor aminoacizilor martor.

VI.9.2. Determinarea titrimetrică a aminoacizilor

Metoda se bazează, în principiu, pe proprietatea unor aminoacizi de a se solubiliza în acid acetic anhidru, rezultând soluții în care aceștia pot fi titrați cu soluții de acid percloric de titru cunoscut. Aminoacizii insolubili în acid acetic anhidru se dozează prin tratarea cu o soluție standard de acid percloric în exces și titrarea excesului cu o soluție bazică (Bold și Gaburici, 1985).

Reactivi, materiale și aparate necesare:

- probă de analizat;
- acid percloric 0,1N;
- soluție indicator cristal violet: 0,1% în acid acetic anhidru;
- carbonat de sodiu anhidru p.a.;
- acid acetic anhidru p.a.;
- flacoane Erlenmeyer;
- biuretă.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mod de lucru

O probă conținând aminoacid (2-3 miliechivalenți) se dizolvă în 50 ml soluție acid percloric 0,1N. În soluția rezultată se adaugă câteva picături soluție de indicator cristal violet şi se titrează cu o soluție acetat de sodiu 0,1N, până la apariția unei colorații violet.

Soluția de acetat de sodiu se obține prin dizolvarea carbonatului de sodiu anhidru în acid acetic anhidru.

Calculul cantității de aminoacid (AA) se face folosind relația:

$$\%AA = (n_1 \times T_1/100,47 - n_2T_2/82,06) \times E_{AA}/a \times 100$$

în care:

- n_1, T_1 - volumul, în ml, respectiv titrul soluției de acid percloric, în g/ml;
- n_2, T_2 - volumul, în ml, respectiv titrul soluției de acetat de sodiu, în g/ml;
- a - cantitatea de probă de analizat, în g;
- 82,06 - echivalentul gram al acetatului de sodiu;
- 100,47 - echivalentul gram al acidului percloric;
- E_{AA} - echivalentul gram al aminoacidului.

VI.9.3. Determinarea calitativă a proteinelor

În lucrarea de față am ales să prezentăm metode de evaluare calitativă a proteinelor, metode care sunt utilizate şi pentru determinarea calitativă a aminoacizilor, în funcție de natura acestora.

BCU "ASICENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Identificarea proteinelor se efectuează prin reacții de culoare sau precipitare, pe preparate proteice naturale, ușor accesibile (ouă, lapte, făină de grâu, tuberculi de cartof etc.) ,obținute astfel:

- extract proteic din albuș de ou - într-un flacon Erlenmeyer cu capacitatea de 250 ml, se amestecă, prin agitare, albușul unui ou cu 150 ml apă distilată; lichidul opalescent obținut se filtrează printr-o pânză umectată cu apă, filtratul reprezentând o soluție de albumină;

- extractul proteic din lapte - într-un flacon Erlenmeyer cu capacitatea de 250 ml, se amestecă o cantitate de lapte proaspăt și un volum egal de soluție saturată de sulfat de amoniu; suspensia obținută se filtrează, pentru îndepărtarea cazeinei și globulinelor precipitate, iar soluție limpede care rezultă conține albumine;

- extractul proteic din făină de grâu - într-un flacon Erlenmeyer cu capacitatea de 250 ml, se amestecă 50 g făină de grâu cu 200 ml apă distilată; amestecul se agită cu intermitență, timp de 30 minute, după care se filtrează printr- un filtru cutat;

- extractul proteic din tuberculi de cartof - într-un flacon Erlenmeyer cu capacitatea de 250 ml, se introduc câteva grame material vegetal dat prin răzătoare și 100 ml apă distilată; amestecul se agită timp de 30 minute, după care se filtrează și se obține o soluție de albumină.

VI.9.3.1. Reacții de culoare

Reacțiile de culore pe care le dau proteinele cu reactivi specifici sunt utilizate pentru identificarea lor. Responsabile de reacțiile de culoare sunt tipurile de aminoacizi legați prin legături peptidice în structura proteinelor și grupările funcționale libere.

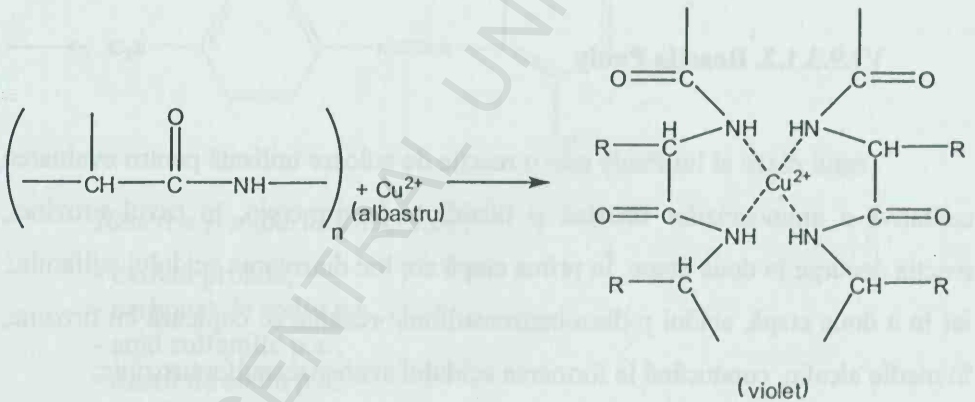
BCU IAȘI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dintre reacțiile de culoare, reacția biuretului este singura caracteristică pentru detectarea prezenței legăturilor peptidice, toate celelalte fiind determinate de catenele laterale ale anumitor aminoacizi din macromolecula proteinei.

VI.9.3.1.1. Reacția biuretului

Reacția biuretului este caracteristică peptidelor care au în structura lor cel puțin trei aminoacizi, adică cel puțin două legături peptidice.

Reacția constă, în principiu, în formarea unor complecși interni, colorați în violet, ai grupărilor peptidice cu ionul divalent cupru, în mediu puternic alcalin:



Acest test se numește *reacția biuret*, datorită faptului că biuretul, compus rezultat din condensarea a două molecule de uree, conduce la obținerea unui complex colorat similar cu ionii cuprici.

Reacția biuretului este dependentă de particularitățile legăturilor dintre resturile aminoacizilor prezenți în molecula proteinelor (Dumitru, 1980). Intensitatea culorii complexului format este proporțională cu numărul legăturilor peptidice participante la reacție.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Reactivi şi materiale necesare:

- extract proteic;
- hidroxid de sodiu p.a.;
- sulfat de cupru p.a.;
- eprubete.

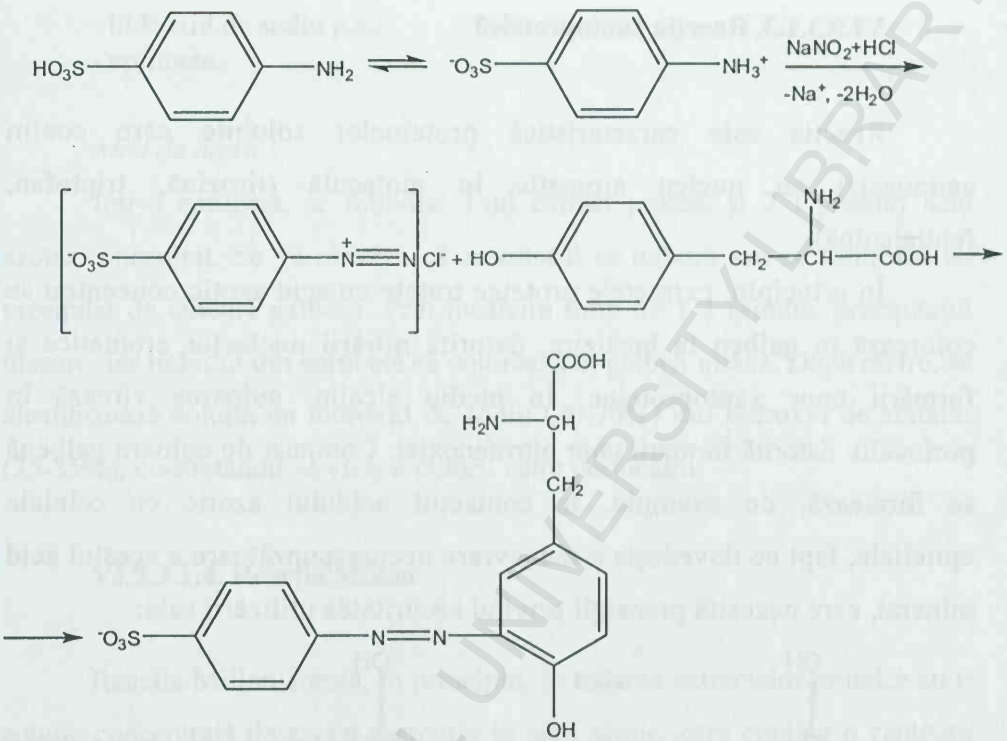
Mod de lucru

Într-o eprubetă, se introduc 2-3 ml extract proteic, un volum egal de hidroxid de sodiu 20-30% şi 1-2 picături dintr-o soluție de sulfat de cupru 1%. Dacă soluția de sulfat de cupru se introduce, uşor, pe peretele eprubetei înclinate, se va observa apariția unui inel foarte clar, colorat violet, la limita de separație dintre straturi.

VI.9.3.1.2. Reacția Pauly

Testul diazo al lui Pauly este o reacție de culoare utilizată pentru evaluarea calitativă a aminoacizilor tirozină şi histidină. În principiu, în cazul tirozinei, reacția decurge în două etape. În prima etapă are loc diazotarea acidului sulfanilic, iar în a doua etapă, acidul p-diazobenzensulfonic rezultat se cuplează cu tirozina, în mediu alcalin, conducând la formarea acidului azobenzensulfontirozinic:

BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



Reactivi şi materiale necesare:

- extract proteic;
- carbonat de sodiu p.a.;
- acid sulfanilic p.a.;
- azotit de sodiu p.a.;
- eprubete.

Mod de lucru

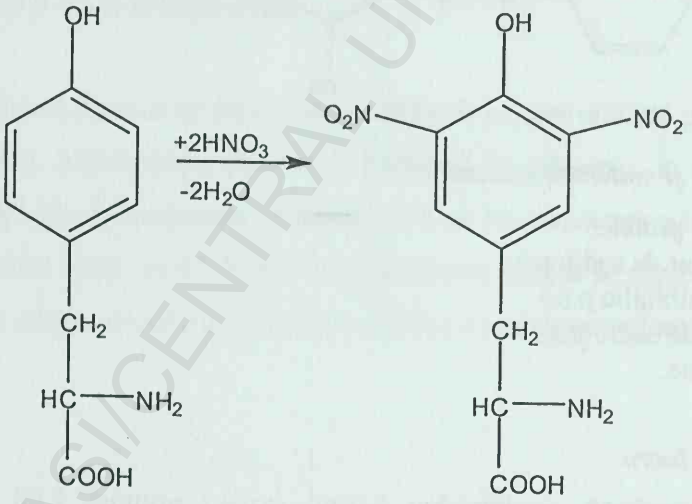
Într-o eprubetă, se introduc 2-3 ml extract proteic, 1 ml soluție carbonat de sodiu 10% şi 8-10 picături reactiv Pauly (2-5 ml acid sulfanilic se amestecă cu 0,5 ml azotit de sodiu 10%). Se va constata apariția unei colorații roşii (indicator pentru prezența histidinei) sau portocalii (indicator pentru prezența tirozinei) a soluției care, după acidulare, virează în galben.

BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VI.9.3.1.3. Reacția xantoproteică

Reacția este caracteristică proteinelor solubile care conțin aminoacizi cu nucleu aromatic în moleculă (tirozină, triptofan, fenilalanină).

În principiu, extractele proteice tratate cu acid azotic concentrat se colorează în galben la încălzire, datorită nitrării nucleelor aromatice și formării unor xantoproteine. În mediu alcalin, culoarea virează în portocaliu datorită formării unor nitrofenoxizi. Compuși de culoare galbenă se formează, de exemplu, la contactul acidului azotic cu celulele epiteliale, fapt ce dovedește o manevrare necorespunzătoare a acestui acid mineral, care necesită precauții privind securitatea utilizării sale:



tirozină dinitrotirozină

Reactivi și materiale necesare:

- extract proteic;
- acid azotic p.a.;
- hidroxid de amoniu p.a.;

BCU IAȘI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- hidroxid de sodiu p.a.;
- eprubete.

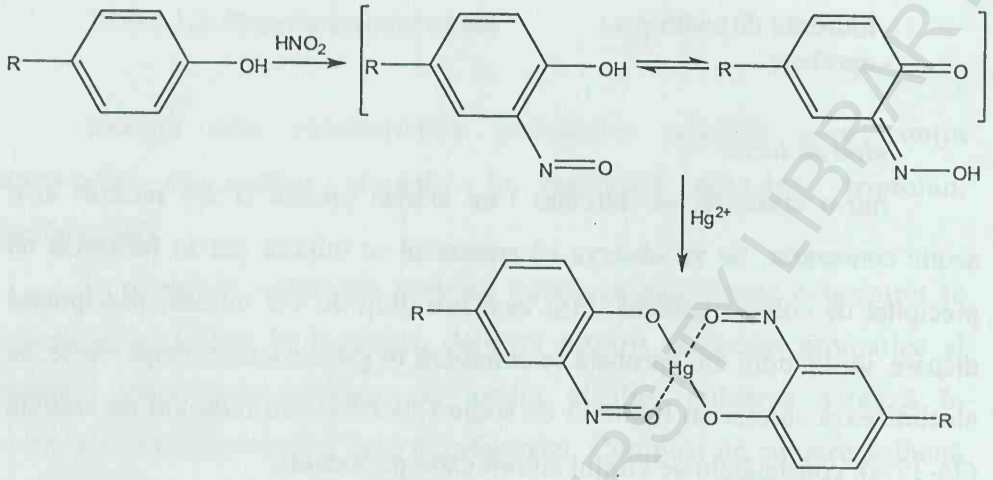
Mod de lucru

Într-o eprubetă, se introduc 1 ml extract proteic şi 2-3 picături acid azotic concentrat. Se va observa că amestecul se tulbură sau se formează un precipitat de culoare galbenă. Prin încălzire timp de 1-2 minute, precipitatul dispare, iar lichidul din eprubetă se colorează în galben intens. După răcire, se alcalinizează soluția cu hidroxid de sodiu (20-30%) sau hidroxid de amoniu (25-35%), constatându-se virajul culorii către portocaliu.

VI.9.3.1.4. Reacția Millon

Reacția Millon constă, în principiu, în tratarea extractelor proteice cu o soluție concentrată de azotat mercuric în acid azotic, care conține o cantitate mică de acid azotos. În urma reacției, încălzind uşor amestecul, se obține un precipitat a cărui culoare variază de la roz la roşu închis, indicând prezența unor aminoacizi ciclici cu grupare hidroxil, cum ar fi tirozina (Walsh, 1961). Colorarea este datorată, probabil, apariției unor săruri mercurice ale resturilor fenolice din moleculele proteinelor, care sunt nitrate.

BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



Reacția Millon nu este specifică pentru proteine şi de aceea este indicat ca, pentru confirmarea rezultatelor, să se recurgă la teste specifice, cum ar fi reacția biuret sau reacția cu ninhidrină.

Reactivi şi materiale necesare:

- extract proteic;
- reactiv Millon (se dizolvă 40 g mercur metalic în 57 ml acid azotic concentrat (se încălzeşte uşor dacă este nevoie), se diluează cu două volume apă distilată, se agită cu atenție şi se lasă în repaus câteva ore, timp în care se depune un precipitat; în reacție se utilizează lichidul limpede de deasupra precipitatului; fiind foarte toxic şi corosiv, se va lucra cu mare atenție cu acest reactiv; reactivul se poate prepara în laborator sau, de preferat, se poate achiziționa de la firme specializate (Cojocaru şi colab., 2009));
- eprubete sau flacoane Erlenmeyer.

Mod de lucru

Într-o eprubetă sau flacon Erlenmeyer, se introduc 2-3 ml extract proteic şi aceeaşi cantitate de reactiv Millon. Amestecul se încălzeşte cu atenție

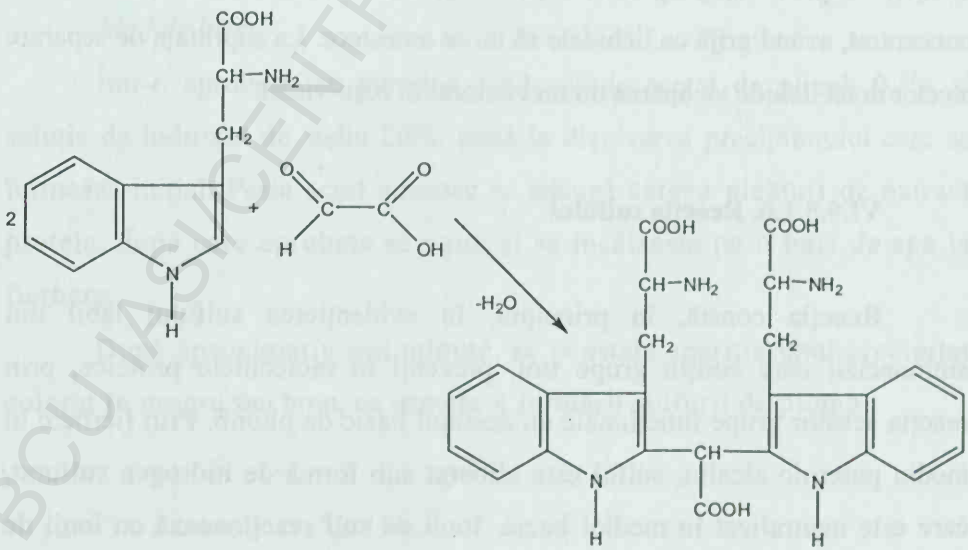
BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

constatându-se apariția unui precipitat alb care la încălzire se colorează, în funcție de natura și concentrația aminoacizilor, de la roz la roșu închis.

VI.9.3.1.5. Reacția Adamkiewicz

Reacția Adamkiewicz este un test biochimic utilizat pentru a evidenția prezența aminoacizilor cu nucleu indolic (triptofan) în proteine.

Metoda se bazează, în principiu, pe reacția de condensare dintre un aminoacid cu nucleu indolic și acidul glioxilic, în prezența acidului sulfuric. Produsul de condensare care rezultă este colorat în roșu-violet (Fearon, 1920; Cojocaru și colab., 2009). Această reacție este caracteristică compușilor indolici care reacționează cu anumite aldehide (acid glioxilic, p-dimetilamino benzaldehidă, aldehidă formică) conducînd la colorația specifică menționată (Perrier și colab., 1997).



BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Reactivi şi materiale necesare:

- extract proteic;
- acid sulfuric p.a.;
- acid acetic p.a;
- eprubete.

Mod de lucru

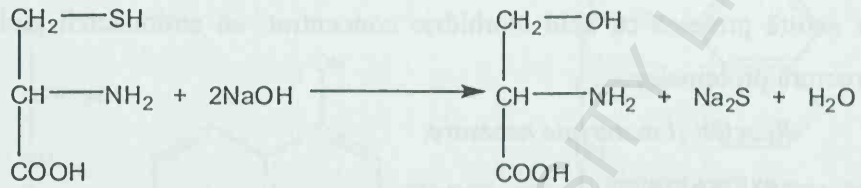
Într-o eprubetă, se introduc 5 ml extract proteic şi 2 ml acid acetic glacial, care conţine urme de acid glioxilic, responsabil de dezvoltarea culorii specifice (datorită unor reacţii chimice care au loc în prezenţa aerului sau luminii, acidul acetic conţine urme de acid glioxilic; pentru a se forma cantităţi mici de acid glioxilic, acidul acetic glacial se expune la lumină solară timp de 5 – 6 ore). În laborator, se vor testa probe de acid acetic cu grade diferite de impurificare pentru a se utiliza acidul acetic care conţine o cantitate suficientă de acid glioxilic care să permită evidenţierea nucleului indolic (Vivek şi colab., 2008). Eprubeta se agită şi, peste amestecul rezultat, se introduce cu deosebită atenţie, cu picătura, pe peretele eprubetei, o cantitate de 3 ml acid sulfuric concentrat, având grijă ca lichidele să nu se amestece. La suprafaţa de separare a celor două lichide va apărea un inel colorat în roşu-violet.

VI.9.3.1.6. Reacţia sulfului

Reacţia constă, în principiu, în evidenţierea sulfului labil din aminoacizii care conţin grupe tiol, prezenţi în moleculele proteice, prin reacţia acestor grupe funcţionale cu acetatul bazic de plumb. Prin fierbere în mediu puternic alcalin, sulful este eliberat sub formă de hidrogen sulfurat, care este neutralizat în mediul bazic. Ionii de sulf reacţionează cu ionii de

BCU "ASCENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

plumb, conducând la formarea unui precipitat insolubil de sulfură de plumb. Reacțiile care au loc în cazul prezenței în structura proteinei a cisteinei sunt următoarele (Cojocaru et al., 2009):



$$Pb(CH_3COOH)_2 + 2NaOH \longrightarrow Pb(ONa)_2 + 2CH_3COOH$$

$$Na_2S + Pb(ONa)_2 + 2H_2O \longrightarrow PbS + 4NaOH$$

Reactivi și materiale necesare:

- extract proteic din albuș de ou;
- acetat de plumb p.a.;
- hidroxid de sodiu p.a.;
- eprubete.

Mod de lucru

Într-o eprubetă, se introduc 1 ml soluție acetat de plumb 0,5% și soluție de hidroxid de sodiu 20%, până la dizolvarea precipitatului care se formează inițial. Peste acest amestec se adaugă câteva picături de extract proteic, după care eprubeta se agită și se încălzește pe o baie de apă la fierbere.

După aproximativ trei minute, se constată apariția unui precipitat colorat în neagru sau brun, ca urmare a formării sulfurii de plumb.

BCU "ASACHE" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VI.9.3.1.7. Reacția Liebermann

Reacția Liebermann constă, în principiu, în condensarea nucleelor furfurolice, rezultate prin reacția la cald a glucidelor existente în substanțele de natură proteică cu acid clorhidric concentrat, cu aminoacizii ciclici din structura proteinelor.

Reactivi și materiale necesare:

- extract proteic;
- acid clorhidric p.a.;
- eprubete.

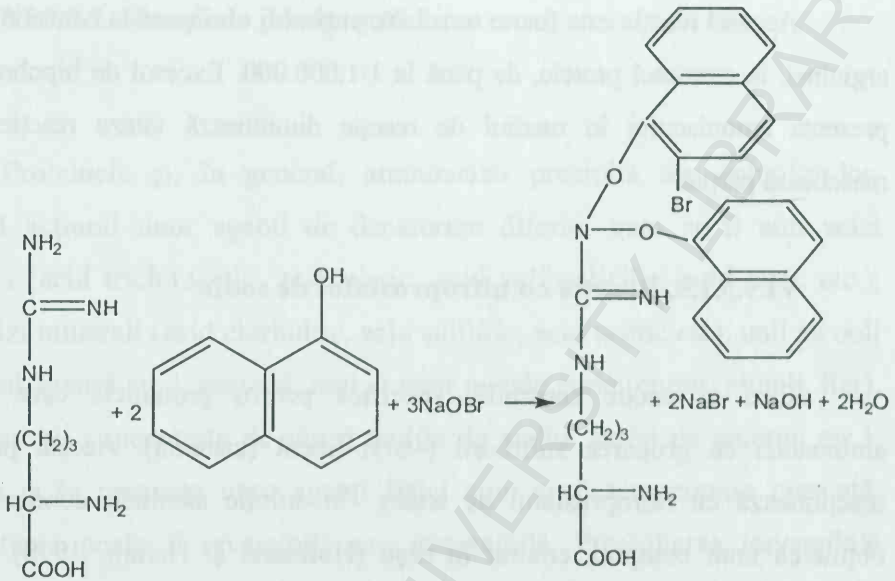
Mod de lucru

Se precipită, prin încălzire, aproximativ 5 ml extract proteic, se decantează cât mai bine lichidul rezultat, iar coagulul rămas se introduce în 5 ml acid clorhidric concentrat. Se fierbe amestecul cu atenție, până la dizolvarea completă a coagulului, și, după un timp scurt, se observă apariția unei colorații violet, cu tendință de brunificare.

VI.9.3.1.8. Reacția Sakaguchi

Proteinele, în mediu alcalin și în prezența α-naftolului și a unui oxidant, cum ar fi hipobromitul de sodiu sau hipocloritul de sodiu, dau o colorație roșie. Compusul de culoare roșie format în mediu alcalin, în prezența agentului oxidant, este rezultatul reacției dintre arginină și α-naftol:

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



Reacția este condiționată de prezența în molecula proteinelor a argininei, în a cărei structură intră gruparea guanidinică.

Reactivi şi materiale necesare:

- extract proteic;
- brom p.a.;
- hidroxid de sodiu p.a.;
- α-naftol p.a.;
- eprubete.

Mod de lucru

Într-o eprubetă, se introduc 6 ml soluție hidroxid de sodiu 33% şi 12 picături brom, obținându-se, astfel, hipobromit de sodiu. Într-o altă eprubetă, se amestecă 2 ml soluție proteică de analizat cu 5-6 picături hipobromit de sodiu şi 5-6 picături soluție α-naftol 2%. Se observă apariția unei colorații roşii, care indică prezența argininei în extractul proteic.

EQUINOX CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Această reacție este foarte sensibilă, putând fi observată la concentrații ale argininei, în extractul proteic, de până la 1/1.000.000. Excesul de hipobromit și prezența amoniacului în mediul de reacție diminuează viteza reacției și o maschează parțial.

VI.9.3.1.9. Reacția cu nitroprusiatul de sodiu

Este o reacție sensibilă, specifică pentru proteinele care conțin aminoacizi cu gruparea sulfhidril (–SH) liberă (cisteină). Aceste proteine reacționează cu nitroprusiatul de sodiu în soluție alcalină, conducând la obținerea unui complex colorat în roșu (Hofmann și Hamm, 1978). Multe proteine dau rezultate pozitive la acest test, după coagulare la cald sau denaturare, ceea ce indică eliberarea grupelor –SH din cisteină.

Reactivi și materiale necesare:

- extract proteic;
- hidroxid de sodiu p.a.;
- nitroprusiat de sodiu p.a.;
- eprubete.

Mod de lucru

Într-o eprubetă, se introduce o cantitate de extract proteic de analizat, care se alcalinizează cu o soluție de hidroxid de sodiu 3M. În soluția alcalină se introduce, cu picătura, soluție de nitroprusiat de sodiu 2%, până la apariția unei colorații roșii, care indică prezenta cisteinei în extractul proteic de analizat.

BCU "AS" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VI.9.3.2. Reacții de precipitare

Proteinele şi, în general, aminoacizii precipită din soluțiile lor, datorită acțiunii unor agenți de denaturare diferiți, cum ar fi unii acizi organici (acid tricloracetic, acid picric, acid sulfosalicilic, acid tanic etc.), unii acizi minerali (acid clorhidric, acid sulfuric, acid azotic etc), unii alcooli (metanol, etanol etc.), acetonă, ioni ai unor metale grele (cupru, plumb, fier), unele soluții concentrate de săruri (sulfat de sodiu, sulfat de amoniu etc.), precum şi în prezența unor agenți fizici cum ar fi temperatura crescută. Precipitarea poate fi reversibilă sau ireversibilă. Precipitarea ireversibilă (denaturarea), proces în urma căruia proteinele pierd structura şi solubilitatea naturale, are loc atunci când, după îndepărtarea agentului precipitant, proteina rămâne sub formă solidă (precipitat). Denaturarea se foloseşte cu precădere la separarea proteinelor în vederea studierii structurii lor primare (Cojocaru şi colab., 2009). Precipitarea reversibilă se realizează atunci când proteina precipitată revine la forma solubilă după îndepărtarea agentului precipitant. Acest tip de precipitare este utilizat în primele etape ale metodelor de separare şi purificare a proteinelor din lichide biologice, deoarece diferite proteine precipită la diferite concentrații ale agentului precipitant (Cojocaru şi Sandu, 2004).

VI.9.3.2.1. Reacția cu acizi anorganici

În cursul precipitării cu acizi minerali, moleculele proteinelor suportă transformări fizico-chimice şi structurale ireversibile, ceea ce face ca ele să îşi piardă proprietățile hidrofile.

BCU IAŞI "CAROL I" UNIVERSITY LIBRARY

Reactivi şi materiale necesare:

- extract proteic;
- acid azotic p.a.;
- acid clorhidric p.a.;
- acid sulfuric p.a.;
- eprubete.

ATENŢIE!!! *Acizii minerali sunt foarte corozivi. Se vor manipula cu foarte mare atenţie după regulile prezentate în capitolul "NORME DE PROTECŢIE, PREVENIRE A ACCIDENTELOR ŞI MĂSURI DE PRIM AJUTOR ÎN LABORATORUL DE CHIMIE".*

Mod de lucru

În 3 eprubete diferite, se introduce câte 1 ml acid azotic, acid clorhidric şi respectiv acid sulfuric şi apoi, pe peretele fiecărei eprubete, cu precauţie, câte 1 ml din extractul proteic. La suprafaţa de separare dintre cele două soluţii din fiecare eprubetă în parte se va constata formarea unor inele de precipitatede culoare albă (în prezenţa acizilor clorhidric şi sulfuric) sau gălbuie (în prezenţa acidului azotic – testul xantoproteic). Prin agitare, precipitatele formate se dizolvă în exces de acid clorhidric şi acid sulfuric, dar nu şi în exces de acid azotic.

VI.9.3.2.2. Reacţia cu acizi organici

Reactivii specifici pentru precipitarea proteinelor sunt acidul tricloracetic şi acidul sulfosalicilic. Acidul tricloracetic este utilizat pentru deproteinizarea lichidelor biologice, deoarece precipită numai proteinele din soluţie, nu şi produşii de degradare ai acestora. Amestecul de acid picric cu

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

acid citric (reactiv Esbach) este utilizat pentru determinarea cantitativă a proteinelor.

Reactivi şi materiale necesare:

- extract proteic;
- acid sulfosalicilic p.a.;
- acid tricloracetic p.a.;
- acid picric p..a;
- eprubete.

Mod de lucru

În trei eprubete diferite, se introduc câte 1-2 ml extract proteic. Într-una din eprubete se adaugă câteva picături de soluție de acid sulfosalicilic 20%, în alta câteva picături de soluție de acid tricloracetic 10% şi în a treia câteva picături de soluție de acid picric 1,2%. Se va constata formarea unor precipitate abundente.

VI.9.3.2.3. Reacția cu hidroxizi alcalini

În principiu, proteinele precipită în soluții concentrate de hidroxizi alcalini. Precipitatele obținute se dizolvă cu eliberare de amoniac la temperatura de fierbere a soluției.

Reactivi şi materiale necesare:

- extract proteic;
- hidroxid de sodiu p.a.;
- azotat sau acetat de plumb p.a.;
- eprubete.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mod de lucru

Într-o eprubetă, se introduc 1-2 ml extract proteic şi un volum de două ori mai mare soluție concentrată de alcali. Se observă apariția unui precipitat care, prin fierbere timp de 2-3 minute, se dizolvă cu degajare de amoniac, care se identifică foarte clar la unele soluții proteice (albuş de ou, cazeină sau extract apos din carne).

În soluția puternic alcalină, fierbinte, se adaugă 1 ml soluție sare de plumb şi se fierbe din nou. Se constată formarea unui precipitat alb de hidroxid de plumb, care se dizolvă în excesul de alcalii. Dacă proteina conține sulf, se formează sulfura de plumb, iar lichidul se colorează în brun sau brun-închis, când conținutul în sulf este mare. Reacția poate constitui metodă de identificare a sulfului din proteine.

VI.9.3.2.4. Reacția cu săruri ale metalelor grele

Proteinele, în marea lor majoritate, sunt macromolecule hidrofile. În principiu, proteinele formează cu sărurile metalelor grele (plumb, cupru, mercur, argint, cadmiu etc.) săruri complexe interne, care sunt colorate şi prezintă solubilitate redusă. Precipitarea se produce la concentrații mici ale sărurilor, când se produce deshidratarea proteinelor. Precipitatele proteice obținute prin salifiere pot fi redizolvate prin scăderea concentrației sării respective prin diferite metode, cum ar fi de exemplu prin dializă sau diluare cu apă distilată (Cojocaru şi colab., 2009).

Reactivi şi materiale necesare:

- extract proteic;
- sulfat de cupru p.a.;

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

- acetat de plumb p.a.;
- azotat de argint p.a.;
- eprubete.

Mod de lucru

În 3 eprubete diferite, se introduce câte 1 ml extract proteic. În fiecare eprubetă se adaugă, picătură cu picătură, soluții de sulfat de cupru 10%, acetat de plumb 10% şi, respectiv, azotat de argint 5%. Se va constata că în toate eprubetele se formează precipitate. Acetatul de plumb şi sulfatul de cupru nu se adaugă în exces, deoarece precipitatele formate se dizolvă în exces de reactiv (salting-in).

VI.9.3.2.5. Reacția cu solvenți organici

Reacția se bazează, în principiu, pe capacitatea solvenților organici miscibili cu apa de a diminua constanta dielectrică a soluțiilor proteice, favorizând atracția dintre moleculele proteice şi, prin urmare, precipitarea. (Dumitru, 1980). Această comportare se datorează diferenței importante dintre constanta dielectrică mare a apei (aproximativ 80) şi constantele dielectrice mici ale solvenților organici. În plus, solvenții organici provoacă precipitarea proteinelor prin deshidratare, deoarece intră în competiție cu acestea pentru moleculele de apă. Pentru a se evita denaturarea proteinei datorită reacției exoterme dintre solvenți şi apă, se recomandă răcirea acestora până la temperatura de congelare.

Reactivi şi materiale necesare:

- extract proteic;
- alcool etilic p.a.;

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

- acetonă p.a.;
- eprubete.

Mod de lucru

În două eprubete, se introduc câte 2-3 ml extract proteic şi apoi, în cantităţi mici, alcool etilic în prima eprubetă şi acetonă în a doua (ambii solvenţi răciţi până la temperatura de congelare), pînă se va observa apariţia precipitatelor. După precipitare, în fiecare eprubetă se adaugă apă distilată, se agită soluţia şi se constată dispariţia precipitatului.

VI.9.3.2.6. Reacţia cu săruri ale metalelor alcaline şi alcalino-pământoase

Sărurile neutre ale unor metale alcaline şi alcalino-pământoase (obişnuit se folosesc sulfat de amoniu, sulfat de sodiu, amestecuri de fosfaţi primari şi secundari de potasiu, citrat de amoniu, fosfat de amoniu) au capacitatea de a precipita reversibil proteinele. Această proprietate este datorată faptului că, la concentraţii mari, ionii sării, datorită afinităţii lor pentru apă, care în mod obişnuit hidratează suprafaţa proteinelor, produc deshidratarea şi neutralizarea sarcinilor electrice ale particulelor coloidale (Dumitru, 1980; Savu şi Afusoae, 1991)

Reactivi şi materiale necesare:

- extract proteic;
- clorură de sodiu p.a.;
- sulfat de sodiu p.a.
- sulfat de amoniu p.a.;
- sulfat de magneziu p.a.;
- eprubete.

BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mod de lucru

În eprubete diferite, se introduc câte 2-3 ml extract proteic şi câte 1 ml din soluţii saturate de clorură de sodiu, sulfat de sodiu, sulfat de amoniu, respectiv sulfat de magneziu. Se va observa apariţia unor precipitate care la diluare cu apă distilată vor dispărea.

VI.9.3.2.6. Reacţia cu agenţi de precipitare ai alcaloizilor

Metoda se bazează, în principiu, pe proprietatea proteinelor de a precipita ireversibil în mediu cu pH acid, în prezenţa unor compuşi recunoscuţi drept agenţi de precipitare ai alcaloizilor.

Reactivi şi materiale necesare:

- extract proteic;
- acid picric 1%;
- reactiv Dragendorff (soluţia A – 0,17 g azotat de bismut + 2 ml acid acetic + 8 ml apă distilată; soluţia B – 4 g iodură de potasiu + 10 ml acid acetic + 20 ml apă distilată; se amestecă cele două soluţii şi se diluează până la 100 ml cu apă distilată);
- reactiv Mayer (1,36 g clorură mercurică şi 5 g iodură de potasiu se dizolvă în 100 ml apă distilată);
- fericianură de potasiu 10%;
- acid acetic p.a.;
- eprubete.

Mod de lucru

Se introduc câte 2-3 ml extract proteic în eprubete diferite şi aproximativ aceeaşi cantitate din reactivii de precipitare. În cazurile în care este nevoie, se corectează pH-ul cu acid acetic. Se va constata apariţia unor

BUJIAS CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

precipitate colorate diferit, în funcție de agentul de precipitare introdus în fiecare eprubetă.

VI.9.3.2.7. Reacția la punctul izoelectric

Valoarea punctului izoelectric [valoare a pH-ului la care un electrolit amfoter este ionizat total sub formă de ion bipolar, realizând în sistem concentrații egale ale ionilor pozitivi şi negativi (Albu şi Brezeanu, 1974)] poate afecta solubilitatea unei molecule proteice la un anumit pH. La pH-ul corespunzător punctului izoelectric (variabil în funcție de natura proteinelor), proteinele prezintă solubilitate minimă, motiv pentru care precipită.

Reactivi şi materiale necesare:

- soluție de gelatină tip B 1%;
- soluție fosfat disodic 0,2M;;
- soluție acid citric 0,1M;
- eprubete.

Mod de lucru

Pentru realizarea experimentului, se va ține cont de tipul de gelatină (este prezentă în colagen şi reprezintă un amestec heterogen de proteine solubile în apă), deoarece gelatina de tip A are punctul izoelectric în intervalul 6 – 9,5, iar gelatina de tip B în intervalul 4,5 – 5,6. Se va alege gelatina de tip B, deoarece intervalul de variație al punctului izoelectric este mai îngust.

În eprubete separate, se prepară soluții tampon prin amestecarea soluțiilor de fosfat disodic 0,2M şi acid citric 0,1M (soluții tampon McIlvain), în proporțiile indicate în tabelul XV:

BCU MS CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabel XV. Sisteme tampon McIlvain

Nr. crt	pH	Na_2HPO_4 0,2M (ml)	Acid citric 0,1M (ml)
1.	4,0	7,71	12,29
2.	4,2	8,28	11,72
3.	4,4	8,82	11,18
4.	4,6	9,35	10,65
5.	4,8	9,86	10,14
6.	5,0	10,30	9,70
7.	5,2	10,72	9,28
8.	5,4	11,15	8,85
9.	5,6	11,60	8,40
10.	5,8	12,09	7,91
11.	6,0	12,63	7,37

În eprubete separate, se introduc volume egale de soluții tampon cu pH-uri diferite (tabelul XV) şi soluție de gelatină tip B 1%. Se va înregistra valoarea pH-ului la care proteinele precipită, valoare corespunzătoare punctului izoelectric.

VI.9.3.2.8. Reacția la acțiunea temperaturii

Proteinele precipită la încălzire (coagulare), procesul desfăşurându-se cu viteza cea mai mare la punctul izoelectric (valoare a pH-ului la care încărcarea netă a aminoacidului este zero). În mediu puternic acid sau bazic, proteinele nu precipită la încălzire, deoarece sarcina electrică le conferă o mai mare stabilitate în stare dizolvată.

Reactivi şi materiale necesare:

- extract proteic;
- acid acetic p.a.;

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- sulfat de amoniu p.a.;
- hidroxid de sodiu p.a.;
- eprubete.

Mod de lucru

Într-o eprubetă, se introduc 2-3 ml extract proteic şi se încălzeşte amestecul până la fierbere, timp de 1 minut. Se constată apariţia unui precipitat fin sau cu aspect floconos. După răcire, precipitatul se împarte în două eprubete.

În prima eprubetă se introduc 1-2 picături acid acetic, iar în a doua 1-2 picături soluţie saturată de sulfat de amoniu. Încălzind din nou amestecurile, se constată creşterea cantităţilor de proteine coagulate. Dacă într-una dintre eprubete se adaugă un volum egal de apă, se constată că precipitatul este insolubil, iar dacă în cealaltă eprubetă se adaugă 1 ml soluţie hidroxid de sodiu, se va observa dizolvarea rapidă a proteinei precipitate. Prin fierberea soluţiei alcaline, proteinele nu mai precipită.

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BIBLIOGRAFIE

1. Abraham K., Andres S., Palavinskas R., Berg K.a, Appel K.E., Lampen A., 2011. Toxicology and risk assessment of acrolein in food, Mol. Nutr. Food Res. 55, 1277–1290.
2. Ahluwalia W.K., Dhingra S., 2000. Conprehensive practical organic chemistry. Qualitative analysis, Universities Press, India.
3. Albu C., Brezeanu M., 1974. Mică enciclopedie de chimie, Edit. Enciclopedică Română, Bucureşti.
4. Artenie V., Tanase E., 1981. *Practicum de biochimie generala*, Edit. Universitatii "Al.I.Cuza", Iasi.
5. Asif H., 2007. Pharmaceutical analysis, Theoretical Basis of Analysis: Complexometric Titrations, Dept. of Pharmaceutical Chemistry, Faculty of Pharmacy, New Delhi.
6. Badea F, 1973. Mecanisme de reacţie în chimia organică, Edit. Ştiinţifică, Bucureşti.
7. Barbosa F., Tanus-Santos J.E., Gerlach R.F., Parsons P.J., 2005. A critical review of biomarkers used for monitoring human exposure to lead: advantages, limitations, and future needs. Environmental health perspectives, 113(12): 1669–74.
8. Bold A., Gaburici, 1985. Analiza titrimetrică – Lucrări practice, Edit. Institutului Politehnic Iaşi.
9. Burfield J., Hefter G., 1987. Oven drying of volumetric glassware. J. Chem. Educ. 64:1054.
10. Cojocaru D., Toma O., Cojocaru S.I., Ciornea E., 2009. Practicum de biochimia proteinelor şi acizilor nucleici, Edit. Tehnopress, Iaşi.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

11. Cojocaru D., Sandu M., 2004. Biochimia proteinelor şi acizilor nucleici, Edit. PIM, Iaşi.
12. Cojocaru D., Toma O., Cojocaru S., Ciornea E., 2009. Practicum de biochimia proteinelor şi acizilor nucleici, Edit. Tehnopress, Iaşi.
13. Dart R.C., Hurlbut K.M., Boyer-Hassen L.V.,2004. Lead. In Dart, RC. Medical Toxicology, 3rd edition. Lippincott Williams & Wilkins.
14. Dumitru I.F., 1980. Biochimie, Edit. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.
15. Fernbach A., Hubert, L. 1900. De l'influence des phosphates et de quelques autres matières sur la diastase protèolitique du malt, Compt. Rend. 131: 293-295.
16. Fearon R.W.,1920. A Study of some Biochemical Tests. No. 2: The Adamkiewicz Protein Reaction. The Mechanism of the Hopkins-Cole Test for Tryptophan. A New Colour Test for Glyoxylic Aici, Biochem J. 14(5): 548–564.
17. Fujita H, Nishitani C., Ogawa K., 2002. Lead, chemical porphyria, and heme as a biological mediator. Tohoku J. Exp. Med. 196 (2): 53–64.
18. Gilbert C.J., Martin F.S., 2011. Experimental organic chemistry. A miniscale and macroscale approach, Brooks/Cole Laboratory Series for Organic Chemistry.
19. Hardonk M.J., Van Duijn P., 1964. The mechanism of the Schiff reaction as studied with histochemical *model systems, J. Histochem. Cytochem., 12: 748 - 751.*
20. Hofmann K., Hamm R., 1978. Sulfhydril and disulfide groups in meats, Advances in food research, 24: 3-28.
21. Hoffman R.J., Nelson L.S., Hoffman R.S., 2002. Use of ferric chloride

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

to identify salicylate-containing poisons, J. Toxicol. Clin. Toxicol., 40(5):547-549.

22. Jurcă V., Tănase E., Budeanu E., 1984. Lucrări practice de Chimie Generală, Universitatea "Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi.
23. Kosnett M.J., 2005. Lead. In Brent, J. Critical Care Toxicology: Diagnosis and Management of the Critically Poisoned Patient. Gulf Professional Publishing.
24. Mihăşan M., Ştefan M., Olteanu Z., 2012. Biologie moleculară. Metode experimentale, Edit. Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" Iaşi.
25. Mogoş G., 1981. Intoxicaţii acute-Diagnostic. Tratament, Edit. Medicală, Bucureşti.
26. Mycyk M., Hryhorczuk D., Amitai Y., 2005. Lead. In Erickson, TB; Ahrens W.R., Aks S, Ling L., Pediatric Toxicology: Diagnosis and Management of the Poisoned Child, McGraw-Hill Professional.
27. Nenițescu C.D., 1974. Chimie organică, vol. 1 şi 2, Edit. Did. şi Pedag., Bucureşti.
28. Patrick, L., 2006. Lead toxicity, a review of the literature. Part 1: Exposure, evaluation, and treatment. Alternative medicine review 11 (1): 2–22.
29. Pearse,A.G.E. (1985). Histochemistry: Theoretical and applied, 4th ed., Churchill Livingstone, Edinburg.
30. Pearson H.A.; Schonfeld, D.J., 2003. "Lead". In Rudolph, C.D.. Rudolph's Pediatrics, 21st edition. McGraw-Hill Professional.
31. Perrier R., Auffret van der Kemp, Zonszain, 1997. Experiences faciles et moins faciles en sciences biologiques, Doin Ed.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

32. Savu M., Afusoae I., 1991. Chimie analitică şi biochimie vegetală-Lucrări practice, USAMV Iaşi.
33. Tikuisis P., Kane D.M., McLellan T.M., Buick F., Fairburn S.M., 1992. "Rate of formation of carboxyhemoglobin in exercising humans exposed to carbon monoxide". *Journal of Applied Physiology* **72** (4): 1311–9.
34. Vivek B.S., Krivanek A.F., Palacios-Rojas N., Twumasi-Afriyie S., Diallo, 2008. Breeding quality protein maize (QPM) : Protocols for developing QPM cultivars, Mexico, D.F.:CIMMYT.
35. Walsh E., 1961. *An Introduction to Biochemistry*. London: The English Universities Press Ltd.

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

	Grupa	1 IA	2 IIA	3 III B	4 IV B	5 V B	6 VI B	7 VII B	8 VIII B	9 VIII B	10 VIII B	11 I B	12 II B	13 III A	14 IV A	15 V A	16 VI A	17 VII A	18 VIII A
Perioada	1	1 H 1,008	2																He 4,003
	2	3 Li 6,94	4 Be 9,01											5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 N 20,18
	3	11 Na 22,99	12 Mg 24,30											13 Al 26,98	14 Si 28,08	15 P 30,97	16 S 32,07	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95
	4	19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,88	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,69	29 Cu 63,55	30 Zn 63,59	31 Ga 69,72	32 Ge 72,61	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,80
	5	37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,44	43 Tc 98,91	44 Ru 101,1	45 Rh 102,9	46 Pd 106,4	47 Ag 107,9	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,6	53 I 126,9	54 Xe 131,3
	6	55 Cs 132,9	56 Ba 137,3	*	72 Hf 178,5	73 Ta 180,9	74 W 183,8	75 Re 186,2	76 Os 190,2	77 Ir 192,2	78 Pt 195,1	79 Au 197,0	80 Hg 200,6	81 Ti 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209,0	84 Po 210,0	85 At 210,0	86 Rn 222,0
	7	87 Fr 223,0	88 Ra 226,0	**	104 Rf 261,0	105 Db 262,0	106 Sg 263,0	107 Bh 262,0	108 Hs 265,0	109 Mt 266,0	110 Ds 271,0	111 Rg 272,0	112 Cn 285,0	113 Uut 286,0	114 Fl 289,0	115 Uup 289,0	116 Lv 293,0	117 Uus 294,0	118 Uuo 294,0

* Lantanide	57 La 138,9	58 Ce 140,1	59 Pr 140.9	60 Nd 144,2	61 Pm 144,9	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,2	65 Tb 158,9	66 Dy 165, 5	67 Ho 164,9	68 Er 167,3	69 Tm 168,9	70 Yb 173,0	71 Lu 175,0
** Actinide	89 Ac 227,0	90 Th 232,0	91 Pa 231,0	92 U 238,0	93 Np 237,0	94 Pu 239,1	95 Am 243,1	96 Cm 247,1	97 Bk 247,1	98 Cf 252,1	99 Es 252,1	100 Fm 257,1	101 Fm 257,1	102 No 259,1	103 Lr 260,1

ISBN 978-606-687-125-9

BCU PROCENTRU UNIVERSITARY